Ein Beitrag zur Kenntnis des magnetischen Verhaltens freier Radikale

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Alfred Moosmayer
aus Rot bei Laupheim

1970

Ein Beitrag zur Kenntnis des magnetischen Verhaltens freier Radikale

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Alfred Moosmayer
aus Rot bei Laupheim

1970

UNIV.
LEIDEN
NED.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Februar 1970

Dekan: Professor Dr. Walter Rüdorff

1. Berichterstatter: Professor Dr. Eugen Müller

2. Berichterstatter: Univ.-Dozent Dr. Anton Rieker

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn

Professor Dr. Eugen Müller,

Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen, ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für sein stetes Interesse und die großzügig gewährte Förderung.

Herrn Univ.-Dozent Dr. Anton Rieker danke ich für seine Hilfe.

Inhaltsübersicht

Seite

THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung und Problemstellung 1

II. Physikalische Grundlagen 4

1. Zylindermethode von L. G. GOUY 4

2.a) SELWOOD-Effekt 5

b) Prüfbarkeit des SELWOOD-Effekts 8

III. Eingeebnete Triarylmethyl-Radikale 10

1. Sesquixanthydryl 10

2. Versuche zur Darstellung von tert.-butyliertem Sesquixanthydryl 15

3. 5,9-Dioxa-9,14-dihydro-cöranthryl 18

IV. Ebene oder verdrillte Triarylmethyl-Radikale 22

V. Sterisch gehinderte Triarylmethyl-Radikale 24

1.a) 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylmethyl 24

b) Deuteriertes Hexamethoxy-d_{18}-triphenylmethyl 27

2.a) Perchlortriphenylmethyl 28

b) Magnetische Messung an Perchlortrityl und DPPH 29

c) ESR-Messung an Perchlortrityl 29

α) Meßmethodik 30

β) Auswertung und Ergebnisse 35

VI. Zusammenfassung 40

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeines 44

II. Darstellung des dimeren Sesquixanthydryls 45

1. 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylcarbinol 45

Seite

2. Sesquixanthydrol 45

3. Sesquixanthydrylchlorid 46

4. Dimeres Sesquixanthydryl 46

a) mit Hg 46

b) mit $CrCl_2$ 47

III. Versuche zur Darstellung von tert. butyliertem Sesquixanthydryl 48

1. 4,6-Di-tert.-butylresorcin 48

2. 4,6-Di-tert.-butylresorcin-dimethyläther 48

3. Umsetzung von 4,6-Di-tert.butylresorcin-dimethyläther mit Phenyllithium und Diäthylcarbonat 49

IV. Darstellung von 5,9-Dioxa-9,14-dihydro-cöranthryl 50

1. Dehalogenierung mit $CrCl_2$ 50

2. Dehalogenierung mit Zn 50

V. Darstellung von 2,6,2',6'.2",6"-Hexamethoxy-triphenylmethyl 51

1. 2,6,2'6'.2",6"-Hexamethoxy-triphenylmethylchlorid 51

2. 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylmethyl 51

3. 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylmethan 51

4. Darstellung von 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-d_{18}-triphenylmethyl 52

a) Resorcin-di-(trideuteromethyl)-äther 52

b) 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-d_{18}-triphenylcarbinol 53

c) 2,6,2',6'.2",6"-Hexamethoxy-d_{18}-triphenylmethylchlorid 53

d) 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-d_{18}-triphenylmethyl 53

VI. Darstellung von Perchlortriphenylmethyl 53

1. α-H-Perchlortriphenylmethan 53

2. Perchlortrityl 54

VII. Messungen mit der Magnetwaage 55

1. Allgemeine Durchführung der magnetischen Messungen 55

2. 5,9-Dioxa-9,14-dihydro-cöranthryl 56

3.a) 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylmethyl 58

b) 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylmethan 58

4. 2,6,2",6',2",6"-Hexamethoxy-d_{18}-triphenylmethyl 59

5. DPPH 59

6. Perchlortriphenylmethyl 60

a) Magnetische Messung an festem Perchlortrityl 60

b) Magnetische Messung von Perchlortrityl in Lösung 61

7. Temperaturabhängigkeit der χ^{+}_{Mol}-Werte einiger Radikale 62

Literaturverzeichnis 64

THEORETISCHER TEIL

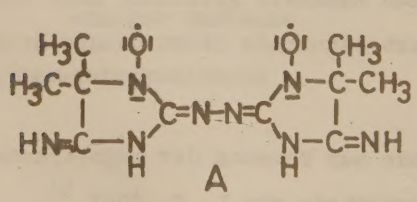
Einleitung und Problemstellung

den Jahren 1908 - 1914 untersuchte P. PASCAL [1] das Verhal-
n organischer Stoffe in einem Magnetfeld als Hilfsmittel zur
sung von Konstitutionsfragen. Erst mit der Entwicklung der
ektronentheorie der Bindung jedoch konnte die magnetische
ßmethode sinnvoll und in verstärktem Maße zur Untersuchung des
lekularen Aufbaus organischer Verbindungen herangezogen
rden.
e beim homolytischen Zerfall einer Atombindung entstehenden
reien Radikale, die eine ungerade Elektronenzahl enthalten,
ssen sich durch Paramagnetismus auszeichnen - im Gegensatz
m üblichen Diamagnetismus organischer Stoffe. So ist seit
935, auch im Hinblick auf die steigende Bedeutung von Radikal-
aktionen in Wissenschaft und Technik, die Messung der magne-
schen Susceptibilität nach GOUY dank der Arbeiten von
. MÜLLER und I. MÜLLER-RODLOFF [2] die führende physikalische
thode auf dem Gebiet der freien Radikale geworden. Seit 1945
m dazu die auf demselben Effekt beruhende Elektronenspinreso-
nz (ESR) [3] [4].

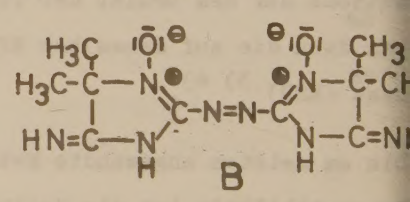
e am meisten angewandte Methode zur Messung der magnetischen
sceptibilität ist die Zylindermethode von L. G. GOUY [5].
e hat auf dem Gebiet der Radikalchemie sehr gute Dienste ge-
istet und Ergebnisse geliefert, die insbesondere bis zur Ent-
icklung der ESR-Technik auf andere Weise kaum zugänglich ge-

wesen wären. So wurden früher für manche Verbindungen, z.B. fü
Diphenyldiazomethan [6], für p,p'-Biphenylen-bis-[diphenylmethy
(TSCHITSCHIBABINscher Kohlenwasserstoff)[7] und für das dimere
Diphenyl-keten [8] aufgrund ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit
Biradikalformeln diskutiert. Erst aufgrund magnetischer Messun
gen mit der GOUYschen Waage konnten die vorgeschlagenen Biradi
kalstrukturen innerhalb der Meßgenauigkeit der Methode (ca. 2
ausgeschlossen werden. Diese Verbindungen ergaben statt des er
warteten stark paramagnetischen Verhaltens die aus den PASCAL-
schen Inkrementen errechnete diamagnetische Susceptibilität [2]
Andererseits konnte auf diese Weise bestätigt werden, daß z.B.
das 2,6,2'6'-Tetrachlor-4,4'-bis-(diphenylmethyl)-biphenyl [10]
(das erste wahre Kohlenstoff-Biradikal), das Porphyrindin +)
und das 3,3'-Dimethyl-4,4'-bis-(diphenylmethyl)-biphenyl [14]

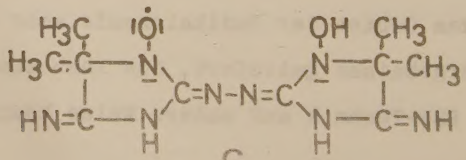
+) Kürzlich wurde die Biradikalstruktur des Porphyrindins A na
R. KUHN [11] und EU. MÜLLER [12] von A.R. FORRESTER [13] aufgrund v
ESR-Messungen angezweifelt. Danach soll das Porphyrindin in de
Nitron-Struktur B von einem Monoradikal C begleitet sein. Dami
lassen sich jedoch die hohen χ^{+}_{Mol}-Werte nach Lit. 11) und 12)
nicht erklären. Außerdem ist Porphyrindin bei der von FORREST
verwendeten Meßtemperatur (138°) nicht stabil.



A



B



C

s wahre Biradikale zu formulieren sind.

Ber der Lösung von Strukturproblemen leistet die Magnetwaage sonders bei der quantitativen Bestimmung von Radikalgehalten w. von Dissoziationsgleichgewichten (Radikal ⇌ Dimeres) her- rragende Dienste. Hier ist sie der ESR-Methode wegen ihrer ößeren Genauigkeit sogar heute noch überlegen. Wegen des größe- n Zeitaufwandes der Messung ist sie jedoch nur für langlebige dikale geeignet.

konnte der Dissoziationsgrad verschieden substituierter Hexa- yläthane gemessen werden, und aufgrund dieser Ergebnisse ließ ch der Einfluß der Substituenten auf die sterische Behinderung d damit auf die Lockerung der Äthanbindung im Hexaaryläthan ab- nätzen [15].

bei allen Susceptibilitätsmessungen mittels der GOUYschen gnetwaage nur die Summe von Para- und Diamagnetismus gemessen rd, hängen alle quantitativen Bestimmungen paramagnetischer offe von der richtigen Berechnung der diamagnetischen Korrek- r ab (vgl. S.5). Träfe diese Korrektur aber auf ein Radikal cht zu, so wäre die Methode nach GOUY in Frage gestellt.

Folgenden soll die Möglichkeit, daß die diamagnetische Korrek- r mit einem prinzipiellen Fehler behaftet ist und so das Er- bnis verfälscht, einfachheitshalber als "SELWOOD-Effekt" be- ichnet werden, da sie von P.W. SELWOOD [16] zum erstenmal dis- tiert wurde.

rliegende Arbeit soll zur Klärung der Frage beitragen, ob ein icher "SELWOOD-Effekt" existiert, wie groß er ist, wie stark

er sich auswirkt, oder ob er nur durch systematische Fehler oder Substanzfehler (unvollständige Dissoziation oder Verunreinigungen) vorgetäuscht wird.

Diese Frage läßt sich unter Heranziehung einer weiteren Methode zur Bestimmung des Paramagnetismus prüfen, die ohne eine diamagnetische Korrektur auskommt, die also direkt den Paramagnetismus liefert. Erhält man für ein Radikal mittels beider Methoden übereinstimmende Werte für den Paramagnetismus, so kann die Existenz eines SELWOOD-Effekts ausgeschlossen werden. Er müßte eine Abweichung dieser beiden Werte voneinander bewirken.

Zur Prüfung des SELWOOD-Effekts sind vor allem Radikale geeignet, die relativ stabil sind und sich leicht in fester Form darstellen lassen. Dadurch kann der Meßfehler in der Magnetwaage möglichst klein gehalten werden. Da aufgrund theoretischer Überlegungen (vgl. S.6 f.) bei Triarylmethylradikalen ein relativ großer SELWOOD-Effekt auftreten sollte, werden in dieser Arbeit nur substituierte Triphenylmethylradikale untersucht.

II. Physikalische Grundlagen

1. Zylindermethode von L.G. GOUY

Die vertikale Zylindermethode nach GOUY [5] beruht darauf, daß eine paramagnetische Substanz in ein inhomogenes Magnetfeld hineingezogen, eine diamagnetische abgestoßen wird. Hängt man also die zu untersuchende Probe an einer empfindlichen Waage in ein inhomogenes Magnetfeld, so äußert sich obiger Effekt i

ner scheinbaren Gewichtszunahme bei paramagnetischen bzw.
einer scheinbaren Gewichtsabnahme bei diamagnetischen Sub-
anzen. Die aus der scheinbaren Gewichtsdifferenz experimen-
ell ermittelte molare Susceptibilität χ_{Mol} setzt sich aus
Anteilen zusammen: der temperaturunabhängigen diamagnetischen
usceptibilität χ^-, der temperaturabhängigen paramagnetischen
usceptibilität χ^+ und einem temperaturunabhängigen Zusatz-
ied χ_ϱ, dem VAN VLECKschen Paramagnetismus

$$\chi_{Mol} = \chi^- + \chi^+ + \chi_\varrho$$

s meist unbedeutende χ_ϱ -Glied, das klein ist und einer inne-
n magnetischen Polarisation zugeschrieben wird, wird im all-
meinen vernachlässigt.

nun die paramagnetische Susceptibilität χ^+ aus den Meß-
rten zu erhalten, muß χ^- möglichst genau bekannt sein.
eses χ^- erhält man entweder aus den PASCALschen [17] bzw.
BERDITZLschen [18] Konstanten, oder es wird die diamagnetische
sceptibilität der nicht radikalischen, um ein H-Atom reiche-
n Verbindung bestimmt und daraus die zur Berechnung des χ^+
forderliche diamagnetische Susceptibilität des Radikals durch
zug des PASCALschen Inkrements für ein H-Atom ermittelt.

a) SELWOOD-Effekt

e schon erwähnt (S. 3), hängt die genaue Berechnung der para-
gnetischen Susceptibilität davon ab, ob sich der diamagne-
sche Anteil der experimentell gemessenen Gesamt-Susceptibili-

tät aus den PASCALschen Inkrementen bzw. aus der entsprechenden H-Verbindung richtig errechnen läßt.

Nach P. SELWOOD [16] ist diese Annahme jedoch nicht a priori erfüllt. Bei der magnetischen Untersuchung von Hexa-p-biphenyläthan und Hexa-p-tert.-butylphenyläthan fand er nämlich, daß diese Äthane nur zu 70 - 80 % dissoziiert sind, der Dissoziationsgrad aber nicht von der Temperatur abhängt. Bei nicht völlig monomeren Verbindungen sollte die Dissoziation temperaturabhängig sein. Dies veranlaßte SELWOOD zu der Vermutung, diese Substanzen lägen zwar monomer vor, in der Berechnung des Paramagnetismus müsse aber irgend ein Fehler stecken, und zwar lasse sich das χ^- für Radikale nicht aus den PASCALschen Inkrementen berechnen.

SELWOOD selbst gibt mehrere mögliche Ursachen für diese Erscheinung an. So könnte die hohe molekulare Anisotropie des Triarylmethylsystems eine Orientierung der Moleküle im Magnetfeld hervorrufen, was wiederum zu einer Vergrößerung des χ^- führen würde. Dies scheint jedoch unwahrscheinlich. Bei kondensierten Aromaten wie Pyren, die ja ebenfalls hohe Molekülanisotropie zeigen, findet man sowohl in festem Zustand als auch in Lösung (Toluol) dieselben Susceptibilitätswerte.

Des weiteren könnte der Dissoziationsgrad wirklich dem experimentell gefundenen (70 - 80 %) entsprechen, wenn ΔH nur sehr klein ist und deshalb keine Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgrades gefunden wird.

ch auch diese Erklärung erscheint nicht so wahrscheinlich
e die im Folgenden gegebene: Durch die bei Radikalen vom Typ
r Triarylmethyle zusätzlichen Mesomeriemöglichkeiten ("Ver-
mmierung" des ungepaarten Elektrons auf alle Arylringe) wird
ch der Quantentheorie eine weitere Stabilisierung des Radi-
ls bewirkt. Mit dieser zusätzlichen Resonanz wird durch Er-
mung der Elektronen-Ringströme ein zusätzlicher Diamagnetis-
s senkrecht zur Ringebene der aromatischen Kerne geschaffen.
t anderen Worten, die zusätzliche Resonanzstabilisierung
eier Arylmethylradikale ist von einem starken Anstieg der
lekülanisotropie und damit auch des gesamten Diamagnetismus
gleitet. In der gleichen Richtung wirkt die beim Übergang
m Triarylmethan zum Triarylmethyl häufig erfolgende "Einebe-
ng". Auch dies führt zu einem weiteren Anwachsen der Mole-
lanisotropie und damit zu einer weiteren Erhöhung des Dia-
gnetismus.

e χ^+-Werte, bei deren Berechnung diese Erhöhung der χ^--
rte nicht berücksichtigt ist, werden zu klein gefunden. Man
hält also kleinere Radikalgehalte bzw. Dissoziationsgrade
s der Wirklichkeit entspricht.

e von SELWOOD erhaltenen Susceptibilitätswerte (70 % statt
0 % Dissoziation in Monoradikale) führen dann zu sinnvollen
gebnissen (100 % Dissoziation), wenn die diamagnetische
rrektur um 80 % erhöht wird. Das bedeutet ein Ansteigen der
uptmolekularsusceptibilität senkrecht zur Ringebene um
0 % !

Dieses außerordentlich starke Anwachsen der Susceptibilität erscheint sehr unwahrscheinlich. Außerdem konnte W. THEILACKER die Versuche SELWOODS mit Tri-biphenylyl-methyl [15] nicht exakt reproduzieren, was weitere Zweifel an SELWOODS Ergebnissen aufkommen läßt.

2.b) Prüfbarkeit des SELWOOD-Effekts

Wie sich die Existenz des SELWOOD-Effekts nachprüfen läßt, soll hier eingehender diskutiert werden (vgl. S.4). Dazu kann folgendermaßen vorgegangen werden: Man mißt die Gesamt-Susceptibilität χ eines Radikals nach dem GOUYschen Verfahren und erhält $\chi^{+} = \chi - \chi^{-}$, wobei χ^{-} aus den PASCALschen Inkrementen bzw. aus der entsprechenden H-Verbindung berechnet wird. Dieser Wert bzw. der daraus ermittelte Radikalgehalt könnte durch den SELWOOD-Effekt verfälscht sein. Bestimmt man den Dissoziationsgrad desselben Radikals mittels einer anderen Methode, die von der diamagnetischen Korrektur unabhängig ist, so erhält man den durch den SELWOOD-Effekt unverfälschten wahren Dissoziationsgrad. Eine außerhalb der Meßgenauigkeit liegende Differenz der beiden Werte muß der Existenz des SELWOOD-Effekts zugeschrieben werden; aus der Abweichung der Werte läßt sich die Größe des Effekts abschätzen.

Als eine solche unabhängige Methode bietet sich die Elektronenspinresonanz (ESR) an. Hier wird nur der Paramagnetismus direkt gemessen, während der diamagnetische Anteil überhaupt nicht erfaßt wird. Man ist also von der den SELWOOD-Effekt möglicherweise bewirkenden diamagnetischen Korrektur unabhängig.

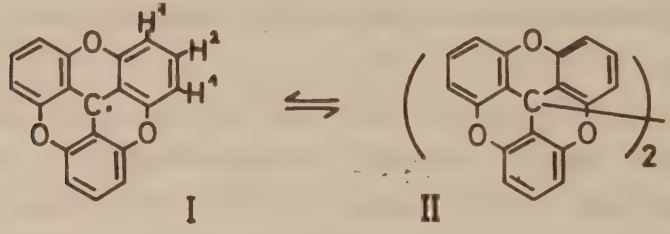
Da jedoch im ESR in der Praxis keine quantitativen Absolutmessungen möglich sind, müssen die Messungen auf ein geeignet gewähltes Bezugsradikal bezogen werden. Bei Nichtexistenz eines SELWOOD-Effekts muß das Verhältnis der sowohl mit der Magnetwaage als auch mit der ESR-Methode gefundenen Dissoziationsgrade der beiden Radikale gleich sein, während der SELWOOD-Effekt eine Differenz in diesem Verhältnis bewirken muß. Man erhält auf diese Weise allerdings nur die Differenz des SELWOOD-Effekts des untersuchten Radikals und des Bezugs-Radikals. Daher wird man möglichst ein Bezugs-Radikal wählen, bei dem nur ein geringer oder gar kein SELWOOD-Effekt zu erwarten ist.

Als solches Bezugs-Radikal wurde das Diphenylpikrylhydrazyl (DPPH) gewählt, da es sehr stabil und weitgehend sauerstoffunempfindlich ist, außerdem ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons in den Arylringen sehr gering. Das bedeutet, daß nach oben Gesagtem kein oder nur ein sehr geringer SELWOOD-Effekt auftreten kann. Dies wird dadurch bestätigt, daß mit der Magnetwaage 100 % Radikalgehalt [15] gefunden werden (S.29). DPPH hat noch den zusätzlichen Vorteil, daß sein ESR-Spektrum sehr einfach und quantitativ leicht auswertbar ist.

III. Eingeebnete Triarylmethyl-Radikale

1. Sesquixanthydryl

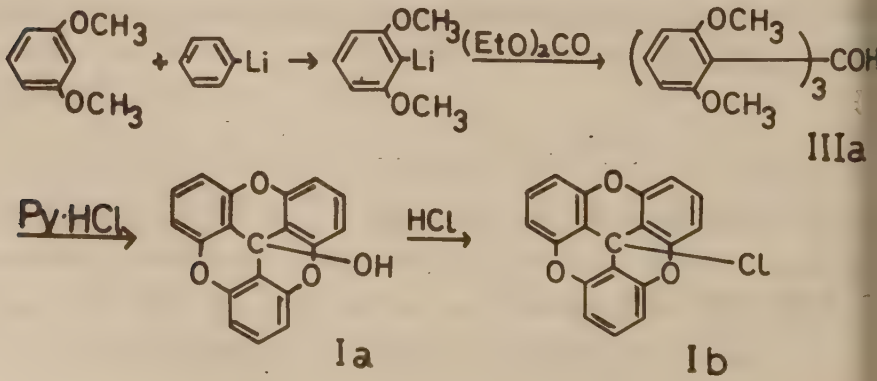
Eine größtmögliche Molekülanisotropie wird bei Triarylmethyl-Radikalen dann erreicht, wenn man die drei Aryl-Ringe zwingt, sich in einer Ebene anzuordnen. Dann müßte auch ein großer SELWOOD-Effekt auftreten. Diese Einebnung sollte sich durch Verknüpfung der Ringe in ortho-Stellung z.B. durch Sauerstoffbrücken erzwingen lassen. Deshalb wurde versucht, das Radikal I (Sesquixanthydryl) zu synthetisieren [19) 20)].



I ⇌ II

Wegen der durch weitgehende Einebnung bedingten Mesomeriestabilisierung ist zu erwarten, daß I weitgehend monomer vorliegt, obiges Gleichgewicht also nach links verschoben ist.

Zur Synthese wurde folgender Weg beschritten [21)]:



Mit Phenyllithium läßt sich Resorcindimethyläther in ortho-Stellung zu den Methoxygruppen zur entsprechenden Li-Verbindung metallieren, die im Eintopfverfahren mit Diäthylcarbonat zu 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylcarbinol III a umgesetzt wird. Erhitzt man III a mit Pyridinhydrochlorid 1 Std. auf 180 - 190°, so werden die Methoxygruppen unter gleichzeitiger Bildung der ortho-Ätherbrücken abgespalten und man erhält Verbindung I a, das Sesquixanthydrol, aus dessen benzolischer Lösung beim Einleiten von HCl-Gas Sesquixanthydrylchlorid I b ausfällt. Behandelt man diese orangerot gefärbte Verbindung I b in einem Gemisch konz. HCl/Eisessig (unter Reinstickstoff) mit 5 proz. wässriger $CrCl_2$-Lösung, so erhält man eine schwach grau bis rosa gefärbte, bei Raumtemperatur gegen Sauerstoff unempfindliche Verbindung. Auch durch Behandeln des Chlorids I b in Dimethylformamid mit Quecksilber (unter N_2) ist diese Verbindung erhältlich. Nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol (N_2) erhält man farblose Kristalle, die sich in der Stickstoffkapillare bei 385 - 400° zersetzen und im IR-Spektrum (KBr) keine chinoiden Banden bei 6 μ zeigen. Der Peak größter Masse liegt bei m/e = 285, entsprechend $M^+/2$. Diese Beobachtungen, wie auch die Elementaranalyse stimmen mit der Struktur II überein. Nach Modellbetrachtungen läßt sich eine solche "Äthan"-Struktur nur dann aufbauen, wenn die Sauerstoffatome in den beiden Hälften "auf Lücke" stehen (Abb. I).

Bei Raumtemperatur ist II in allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Erhitzt man es dagegen in Nitrobenzol, Diglyme oder α-Methylnaphthalin im geschlossenen Rohr unter Luftausschluß, dann erscheint eine grüne Lösungsfarbe, die beim Abkühlen rever-

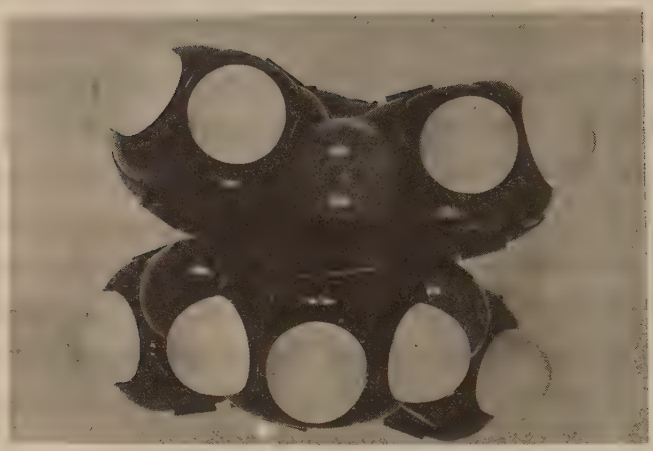


Abb. I Dimeres Sesquixanthydryl II

sibel wieder verschwindet. Durch längeres Erhitzen auf 150-250° zersetzen sich die Lösunger; in Gegenwart von Sauerstoff färbt sich II in siedendem Xylol rasch dunkelbraun.
An Lösungen bzw. Aufschlämmungen von II in Diglyme, Xylol und anderen hochsiedenden Lösungsmitteln beobachtet man bei höherer Temperatur ein gut aufgelöstes ESR-Signal, dessen Intensität mit steigender Temperatur stark zunimmt. Abgesehen von einer noch ungeklärten Linienverbreiterung bei den Temperaturen, bei denen das Signal im Falle des Hochheizens von II erstmals erscheint (in Diglyme ab 150°, in Xylol ab 90 - 100°), ist die Signalintensität als Funktion der Temperatur reversibel.

Das ESR-Spektrum (Abb.II) besteht aus einem Quartett von Septetts, jeweils im Binomialverhältnis (1:3:3:1 bzw. 1:6:15:20:

15:6:1), muß also von 2 Gruppen zu 3 bzw. 6 gleichwertigen Protonen verursacht werden. Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß das beobachtete ESR-Spektrum von dem Sesquixanthydryl I verursacht wird, das bei ebener Anordnung tatsächlich 3 gleichwertige para-Protonen H^2 und 6 gleichwertige meta-Protonen H^1 besitzen muß.

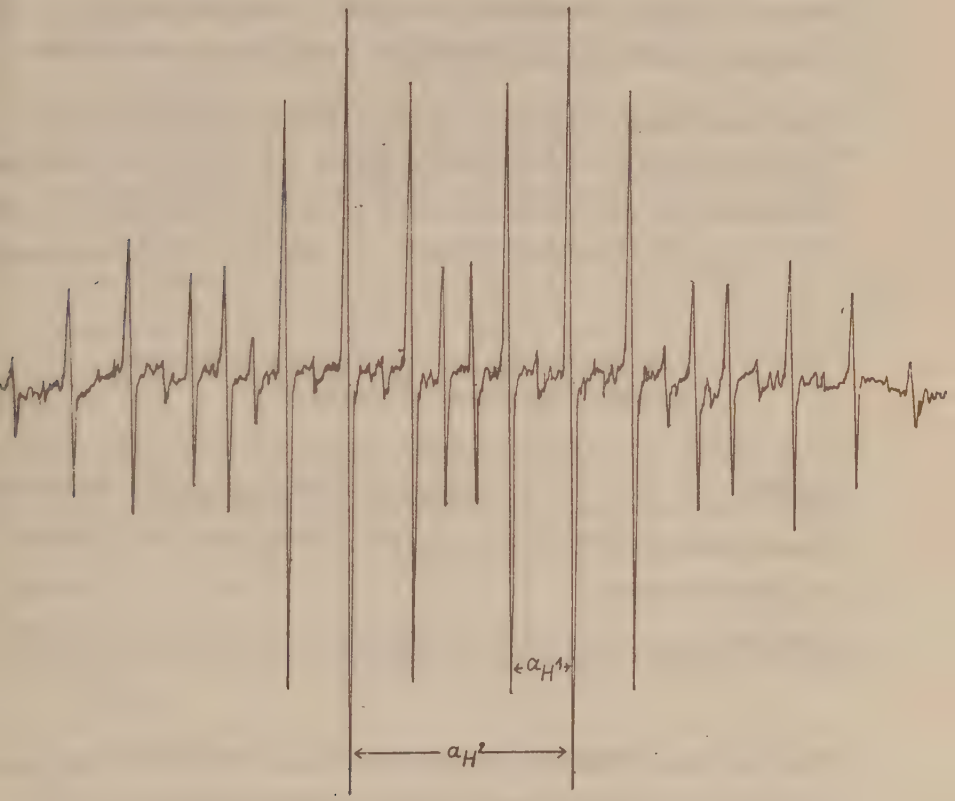


Abb.II ESR-Spektrum von I bei 150° in Xylol

Infolge der Schwerlöslichkeit von II ist eine quantitative Ermittlung des Radikalgehalts schwierig. Eine orientierende Bestimmung ergab für eine gesättigte (10^{-3} m) Lösung von II in Xylol bei 140° einen Dissoziationsgrad von 1 - 2 °/oo. Gesättigte Lösungen in α-Methylnaphtalin zeigen einen Dissoziationsgrad von ca. 0,5 % (140°) bzw. von 1 - 2 % (180°), wobei sich die Lösungsfarbe bei 180° deutlich vertieft. Die Dissoziationswärme ΔH dürfte bei etwa 25 kcal/Mol liegen.

Die nachstehende Tabelle I enthält die Kopplungsparameter und den g-Faktor von I. Zum Vergleich wurden die entsprechenden Werte für das propellerartig gebaute Triphenylmethyl und das Hexamethoxy-triphenylmethyl III (S. 24) mit aufgenommen.

Tab. I Protonenkopplungsparameter und g-Faktoren einiger Triarylmethylradikale

Radikal	a_H^1(meta)	a_H^2(para)	g-Faktor
Sesquixanthydryl I	0,89	3,17	2,00311
Triphenylmethyl	1,11	2,77	2,00247
Radikal III	1,06	2,26	2,00280

Bei letzterem sind die Phenylringe durch die sterische Hinderung der Methoxygruppen noch stärker gegeneinander verdreht als im Falle des Triphenylmethyls. In der Reihe III, Triphenylmethyl, I sollte I infolge seiner ebenen Anordnung demnach die stärkste Mesomerie entfalten und damit die größte Delokalisation des freien Elektrons über die aromatischen

Ringe - sichtbar an seiner Kopplung mit den Ringprotonen - aufweisen. Während die Kopplung mit den meta-Protonen (a_H1) sich beim Übergang III ⟶ I praktisch nicht ändert, steigt die Kopplung mit den para-Protonen (a_H2) in Übereinstimmung mit der Erwartung tatsächlich von 2,26 auf 3,17 Gauß, also um fast 150 % !

In Ergänzung zu der besonders bei ortho-substituierten Hexaarylätnanen bekannten Radikaldissoziation unter wesentlicher Beteiligung der sterischen Hinderung ist es damit gelungen, das andere Extrem, ein ebenes Triarylmethyl I, zu gewinnen und durch sein ESR-Spektrum nachzuweisen. Seine Fähigkeit, im Gleichgewicht mit II zu existieren, verdankt I offenbar einem ausgesprochenen Mesomerieeffekt, während die sonst wirksamen sterischen Effekte nach Modellbetrachtungen hier ohne wesentliche Bedeutung sind.

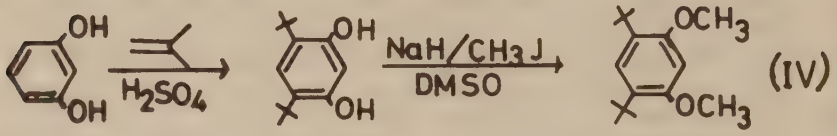
Für die Untersuchung des SELWOOD-Effekts ist dieses Radikal unbrauchbar, da sein Radikalgehalt für eine Messung in der GOUYschen Magnetwaage viel zu gering ist.

2. Versuche zur Darstellung von tert.-butyliertem Sesquixanthydryl

Es wurde versucht, ein ebenes, stark resonanzstabilisiertes Triarylmethyl-Radikal zu erhalten, bei dem das Gleichgewicht Monomeres ⇄ Dimeres für eine Suscectibilitäts-Messung in der Magnetwaage genügend auf der Seite des Monomeren liegt. Dazu muß die sterische Hinderung der Dimerisierung vergrößert

werden, ohne daß im Methyl selbst Verdrehung der Ringe eintritt. Deshalb sollte das in den meta-Stellungen 6-fach tert.-butylierte Sesquixanthydryl synthetisiert werden. Hier werden die Phenylringe durch die ortho-O-Brücken in einer Ebene gehalten; die tert.-Butylgruppen sollten jedoch die Aneinanderlagerung der beiden Molekelhälften erschweren.

Folgender Syntheseweg wurde beschritten:

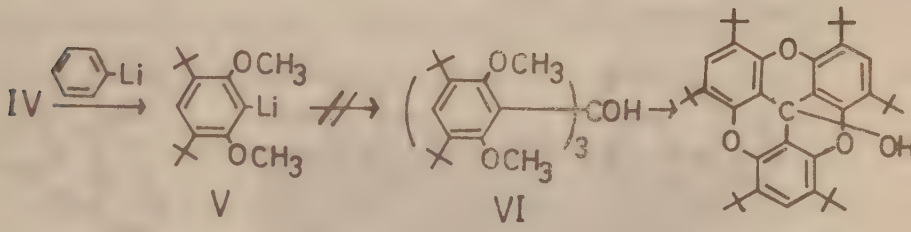


(IV)

Man leitet in ein Gemisch von Resorcin, wenig Benzol und etwas konzentrierter H_2SO_4 als Katalysator unter Erwärmen auf 60 - 70° Isobutylen bis zur berechneten Gewichtszunahme ein. Das so erhaltene 4,6-Di-tert.-butylresorcin wird nach Lit. 22) mit NaH und CH_3J in DMSO zum Dimethyläther IV umgesetzt. Versucht man jedoch, IV mit Phenyllithium und Diäthylcarbonat zum gewünschten Triarylcarbinol VI umzusetzen, so erhält man im wesentlichen nur Ausgangsprodukt zurück, daneben Triphenylcarbinol aus Phenyllithium und $(C_2H_5O)_2CO$. Entweder hat sich gar kein V gebildet oder es reagiert nicht mehr mit Diäthylcarbonat.

Die Geschwindigkeit der Ummetallierung zu V läßt sich feststellen, indem man Proben der Reaktionslösung zu verschiedenen Zeiten mit D_2O zersetzt und den D-Gehalt des eingesetzten Dimethyläthers IV massenspektrometrisch oder mittels NMR

bestimmt. Man findet so, daß die Ummetallierung zwar langsamer verläuft als beim unsubstituierten Resorcindimethyläther, daß sie aber (in siedendem Äther) doch im Laufe von 7 Tagen auf 70 % ansteigt. Man sieht also, daß der Schritt zum Carbinol VI hier nicht eintritt.



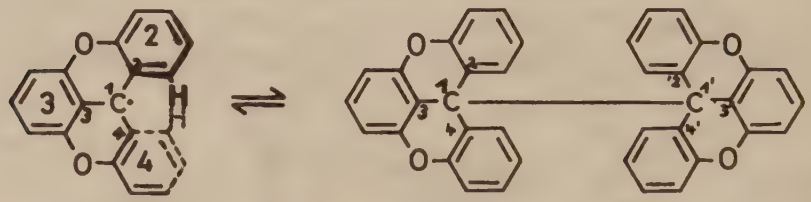
Wahrscheinlich hängt das Ausbleiben dieser Reaktion mit sterischen Einflüssen +) zusammen. Aufgrund von Modellvorstellungen ergibt sich zwar, daß die tert.-Butylgruppen im gewünschten Reaktionsprodukt VI keine sterische Hinderung ausüben, so daß die einmal gebildete Verbindung VI durchaus stabil sein sollte. Die Hemmung könnte aber im Reaktionsgeschehen selbst liegen.

Eine, wenn auch nicht sehr befriedigende, Erklärung könnte sein, daß die Methoxy-Gruppen durch die benachbarten raumerfüllenden tert.Butylgruppen in Richtung des reaktiven Zentrums gedrängt werden. Dies kann dadurch so stark abgeschirmt werden, daß die Reaktion mit Diäthylcarbonat nicht mehr erfolgt.

+) Induktive bzw. mesomere Effekte sollten hier keine Rolle spielen. Der induktive Effekt der tert.-Butylgruppen ist klein und müßte den nucleophilen Angriff von V auf das Diäthylcarbonat eher erleichtern, während ein mesomerer Effekt bei metaständigen tert.-Butylgruppen überhaupt nicht vorhanden sein darf.

3. 5,9-Dioxa-9,14-dihydro-cöranthryl

Werden im Triphenylmethyl die Phenylkerne durch 2 ortho-Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft, so erhält man folgendes Radikal VII, das 5,9-Dioxa-9,14-dihydrocöranthryl, bzw. sein Dimeres VIII [23]:



VII VIII

Durch die ortho-Verknüpfung der Phenylringe wird eine weitgehend ebene Anordnung des Moleküls erzwungen; eine propellerartige Verdrillung der Ringe um die Achsen C^1-C^2, C^1-C^3 und C^1-C^4 wie im unsubstituierten Triphenylmethyl ist hier nicht möglich. Da sich jedoch die beiden ortho-ständigen H-Atome in Ring 2 und 4 bei völlig ebener Anordnung sterisch behindern würden, sind diese Ringe (2 und 4) doch etwas um die Achsen C^1-C^2 bzw. C^1-C^4 verdreht (Abb. III). Der Idealfall ohne Verdrillung liegt im oben (S. 10 ff.) beschriebenen Sesquixanthydryl I mit 3 Sauerstoffbrücken vor. Die Verdrillung bei VII ist so gering, daß die Mesomeriestabilisierung (relativ zu I) praktisch nicht beeinträchtigt ist (die Resonanzenergie ist proportional dem $\cos^2$ des Verdrillungswinkels).

Um die Lage des Gleichgewichts VII $\rightleftharpoons$ VIII abzuschätzen, müssen auch die sterischen Verhältnisse in VIII berücksichtigt werden. Im Hexaphenyläthan sind die Winkel $C^{1'}C^1C^2$, $C^{1'}C^1C^3$

usw. durch die sterische Behinderung noch über den Tetraederwinkel aufgeweitet, entsprechend die Winkel $C^2C^1C^3$, $C^3C^1C^4$ usw. gegenüber dem Tetraederwinkel verkleinert. Dies ist bei VIII nicht möglich, da die ortho-Sauerstoffbrücken sogar eine Verkleinerung der Winkel $C^{1'}C^1C^2$ usw. erzwingen. Man kann sich das Molekül VIII in grober Vereinfachung wie zwei flach aufeinanderliegende Scheibchen vorstellen (Abb.III). Hier wirkt

Abb. III

Radikal VII
("halbes Äthan")

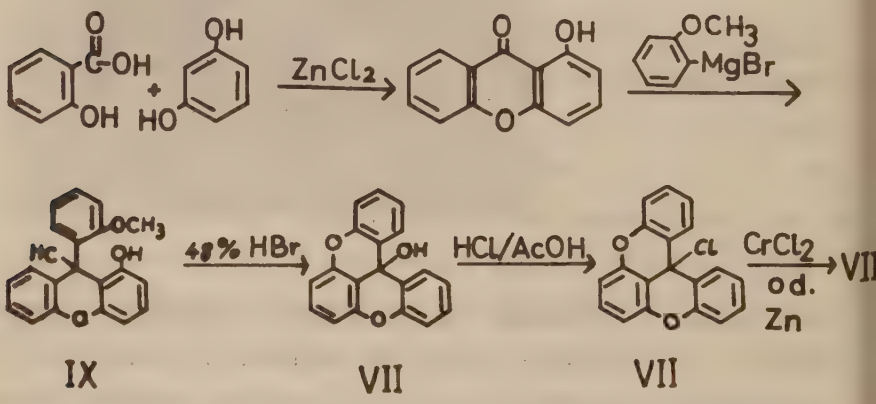
sich selbst eine geringe Umdrillung der Phenylkerne 2 und 4 bzw. 2' und 4' stärker aus als die wesentlich größere Verdrillung der Ringe beim unsubstituierten Hexaphenyläthan. Bei letzterem sind die Phenylringe der beiden Molekelhälften weiter voneinander entfernt, etwa wie bei zwei mit der Spitze gegeneinander gestellten, stark gebogenen Regenschirmen.
Da also sowohl die Mesomeriestabilisierung von VII als auch die sterische Hinderung in VIII größer sein dürfte als im Triphenylmethyl bzw. Hexaphenyläthan, war zu erwarten, daß VIII stärker dissoziiert als Hexaphenyläthan. Diese Effekte

sollten jedoch nicht so groß sein, um die Dimerisierung von VII zu VIII vollständig zu verhindern.

Es überraschte daher, daß in der Literatur 23) das Radikal VII sowohl in Lösung als auch in fester Form als vollständig monomer beschrieben wurde.

Ist dies wirklich der Fall, so wäre diese Verbindung VII ein günstiges Objekt zur Prüfung des SELWOOD-Effekts, denn hier müßte er sich ja wegen der großen Molekularanisotropie ganz erheblich auswirken.

Zur Darstellung der Verbindung VII wurde folgender Syntheseweg beschritten [23]:



Salicylsäure und Resorcin werden mit $ZnCl_2$ zu 1-Hydroxy-xanthon kondensiert, das mit der Grignard-Verbindung des o-Brom-anisols zu 1-Hydroxy-9-[o-methoxy-phenyl]-xanthydrol-(9) (IX) umgesetzt wird. Letztere Verbindung wird mit 48 proz. Bromwasserstoffsäure 8 Stunden am Rückfluß erhitzt. Beim Neutralisieren mit NH_3 fällt 5,9-Dioxa-9,14-dihydro-cöranthrol (14) (VII a) aus, das mit HCl in Eisessig bei ca. 65° in das

entsprechende Chlorid (VII b) übergeführt werden kann. VII b ist nur in polaren Lösungsmitteln (z.B. H_2O, Pyridin) löslich, nicht dagegen in unpolaren wie Benzol. Dies spricht dafür, daß die Bindung zwischen dem zentralen C-Atom und dem Halogen-Atom stark polarisiert ist, auch die intensiv rotviolette Färbung sowohl der Lösung als auch der Kristalle unterstützt diese Vermutung.

Das Chlorid VII b läßt sich in Eisessig/HCl als Lösungsmittel mit $CrCl_2$ in das Radikal VII überführen [23]. Günstiger ist jedoch die Chlor-Abstraktion mit Zn/Cu. Man gibt im Doppel-Schlenkrohr unter N_2 zur Suspension des Chlorids VII b in Benzol nach Lit. 24) vorbehandeltes Zink und schüttelt einige Tage bei 20°, da die heterogene Reaktion längere Zeit beansprucht. Das gebildete Radikal VII geht dabei in Lösung (erkenntlich an der zunehmenden Rotfärbung der benzolischen Lösung), während evtl. unumgesetzte Ausgangsverbindung VII b ungelöst bleibt. Beim Filtrieren und Einengen der Lösung erhält man rote Kristalle von VII.

In benzolischer Lösung ergibt die Verbindung VII das erwartete linienreiche ESR-Signal. Mißt man die Substanz (in fester Form) in der Magnetwaage, so findet man einen Paramagnetismus, der einer 17 proz. Dissoziation entspricht. Die Ergebnisse der erwähnten Lit. 23), wonach das Radikal VII auch in festem Zustand völlig monomer sein soll, konnten also nicht bestätigt werden. Der gefundene Dissoziationsgrad steht im Einklang mit den oben (S. 18 ff.) beschriebenen theoretischen Überlegungen, nach denen Radikal VII zwar weniger zur Dimerisierung neigt.

als das unsubstituierte Trityl, aber doch nicht völlig monomer vorliegen sollte.
Für eine Prüfung des SELWOOD-Effekts ist auch dieses Radikal nicht geeignet, da der Fehler bei magnetischen Messungen bei relativ geringen Radikalgehalten zu groß wird. Außerdem ist auch eine quantitative Auswertung des ESR-Spektrums, das ja zur Bestimmung des SELWOOD-Effekts mit herangezogen werden soll, wegen seines Linienreichtums viel zu ungenau.

IV. Ebene oder verdrillte Triarylmethyl-Radikale

Bisher wurde versucht, möglichst ebene Triarylmethyl-Radikale darzustellen. Bei solchen Radikalen sollte sich, wie S. 10 ausgeführt, wegen des Anstiegs der Molekularanisotropie der SELWOOD-Effekt stark auswirken.

Nun hat sich jedoch gezeigt, daß gerade diese stark eingeebneten Radikale in so erheblichem Maße dimerisieren, daß ihre magnetische Messung unmöglich bzw. so ungenau wird, daß an ihnen der SELWOOD-Effekt nicht nachgeprüft werden kann.

Dies führt zu der Überlegung, ob sich überhaupt so wenig dimerisierte, eingeebnete Triarylmethylradikale darstellen lassen, die in der Magnetwaage noch sichere Ergebnisse liefern.

Eine Einebnung der Radikale (z.B. durch ortho-O-Brücken in Verb. I) vergrößert den Mesomerieenergiegewinn, aber andererseits erfolgt dadurch eine Abnahme der sterischen Hinderung

bei der Dimerisation zum entsprechenden Äthan [+]. Umgekehrt sinkt durch eine Verdrillung der Arylringe (z.B. durch o-Substituenten) zwar die Mesomeriestabilisierung des Radikals, die Assoziation zum Äthan ist aber wegen der größeren sterischen Behinderung erschwert.

Wie umfangreiches experimentelles Material auf dem Gebiet der Hexaaryläthane beweist [15] und wie auch K. ZIEGLER [26] durch Modellbetrachtungen zeigen konnte, spielt der sterische Faktor bei der Assoziation eine entscheidende, wenn auch nicht die alleinige Rolle für die Radikaldissoziation.

So reicht der durch ebene Anordnung bedingte Gewinn an Mesomerieenergie im Radikal I noch nicht aus, eine auch noch so geringe Dissoziation der Verbindung II bei Raumtemperatur zu erzwingen. Bei diesem Molekül ist aufgrund von Modellbetrachtungen kaum eine sterische Hinderung vorhanden. Erst bei etwa 150°, also bei weiterer Energiezufuhr von außen, erfolgt eine minimale Trennung der Äthanbindung.

Andererseits kennt man Verbindungen, die vorwiegend wegen der räumlichen Behinderung der sperrigen Reste im Äthan teilweise in Radikale zerfallen. So ist das Tetracyclohexyl-diphenyläthan [27] etwa ebenso stark dissoziiert wie das Hexaphenyläthan, obwohl die Mesomeriemöglichkeiten im Dicyclohexylphenylmethyl gegenüber dem Trityl sicher abnehmen.

[+] Auch wenn man die Möglichkeit einer Dimerisierung der Triarylmethyl-Radikale zu 1-Diarylmethylen-4-triarylmethyl-cyclohexadien-2,5 [25] berücksichtigt, gelten im wesentlichen obige Überlegungen.

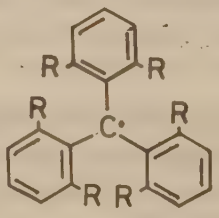
Aufgrund dieser Überlegungen und der bisherigen Ergebnisse aus der Praxis ist also kaum zu erwarten, daß ein Triarylmethyl-System gefunden werden kann, das sowohl möglichst eben gebaut ist und damit hohe Molekülanisotropie bzw. einen großen SELWOOD-Effekt zeigt, als auch so weitgehend monomer vorliegt, daß eine einigermaßen exakte Messung mit der Magnetwaage möglich ist.

Daher sollen nun unter Verzicht auf weitgehende Einebnung hochsubstituierte Triarylmethyl-Radikale untersucht werden, bei denen dann ein etwas kleinerer SELWOOD-Effekt in Kauf genommen werden muß. Dieser Nachteil wird jedoch durch den höheren Dissoziationsgrad (bedingt durch größere sterische Hinderung) und damit durch die größere Genauigkeit der magnetischen Messungen aufgewogen.

V. Sterisch gehinderte Triarylmethyl-Radikale

1.a) 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylmethyl

Im Verlauf der Sesquixanthydryl-Synthese (S. 10) wurde die Verbindung III a, das 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylcarbinol erhalten. Läßt sich das zugehörige Radikal III, das 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylmethyl darstellen, so sollte dies ein Beispiel für ein weitgehend monomer vorliegendes Triarylmetnyl-Radikal sein, denn die sechs-



III

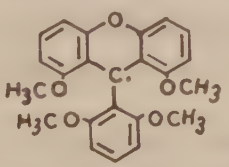
fache ortho-Substitution der Phenylkerne erzwingt eine so weitgehende Verdrillung, daß eine Assoziation zum Äthan kaum mehr möglich sein sollte.

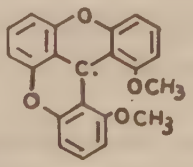
Hexaorthomethoxy-triphenylmethylchlorid III b erhält man durch Einleiten von HCl-Gas in eine benzolische Lösung des Carbinols III a in Form eines tiefdunkelvioletten, fast schwarz glänzenden feinen Kristallpulvers, das ähnlich wie das Chlorid VII b nur in polaren Lösungsmitteln löslich ist.
Gibt man zu einer schwach sauren, wässrigen Lösung des Chlorids III b eine $CrCl_2$-Lösung und schüttelt mit Äther aus, so verbleibt nach Abziehen des organischen Lösungsmittels das Radikal III als braunes Pulver. Diese Operation muß natürlich unter O_2-Ausschluß durchgeführt werden.

Analyse, Massenspektrum und ESR sprechen für die angegebene Struktur. Der Mutterpeak tritt entsprechend dem berechneten Molekulargewicht bei m/e = 423 auf, weitere Peaks entsprechen der Abspaltung der Masse 46 nach folgendem Schema:

$$\text{m/e } 423 \xrightarrow{-46\ (CH_3O + CH_3)} \text{m/e } 377 \xrightarrow{-46} \text{m/e } 331 \xrightarrow{-46} \text{m/e } 285$$

III





I

Kristallines Radikal III reagiert mit Sauerstoff nur sehr langsam, in Lösung etwas schneller. Dies ist verständlich, da das zentrale C-Atom durch die starke Verdrillung der Phenylgruppen

und die Methoxygruppen stark abgeschirmt ist, wie Modellbetrachtungen zeigen.

Während der Durchführung dieser Untersuchungen wurde von anderen Autoren [20] über dieses Radikal berichtet. Ihre Aussagen bestätigten die hier angeführten Ergebnisse.

Tabelle IV (S. 58) und Abb. IX (S. 63) geben über die Ergebnisse der Messungen mit der Magnetwaage Auskunft. Man findet ein über den gemessenen Temperaturbereich (82°K - 345°K) konstantes μ_B^{*} [+)] = 1,58. Bei reinem, monomerem Radikal (ohne permanentes Bahnmoment) errechnet sich μ_B^{*} zu 1,73 Bohrschen Magnetonen.

Der sehr kleine Θ-Wert von +3° (aus dem $1/\chi^{+}$-T-Diagramm, Abb. IX) beweist die Abwesenheit eines permanenten Bahnmoments.

Die Verb. III enthält nach der magnetischen Messung 91 % freies Radikal. Sie liegt also weitgehend monomer vor. Da die vom CURIE-WEISS-Gesetz geforderte Temperaturabhängigkeit des χ^{+}_{Mol} gefunden wird (Abb. IX), kann eine teilweise Dimerisierung ausgeschlossen werden.

Ob die Tatsache, daß nicht ganz 100 % Radikalgehalt gefunden wird, auf diamagnetische Verunreinigung zurückzuführen ist oder ob sich hier ein SELWOOD-Effekt auswirkt, sollte nun durch Messung des Radikalgehalts im ESR entschieden werden.

Nimmt man das ESR-Spektrum des Radikals III auf, so findet man ein sehr linienreiches Signal, das sich nach Lit. 20) mit folgenden Kopplungsparametern deuten läßt: a_H(para) =

+) $\mu_B^{*} = \frac{\mu}{\mu_B} = 2{,}83 \quad \chi^{+}\text{Mol}\ (T - \Theta)$

2,26 Gauß, a_H(meta) = 1,06 Gauß, $a_H(OCH_3)$ = 0,14 Gauß. Der g-Faktor ist 2,0028.

Um den SELWOOD-Effekt erfassen zu können, müßte dieses ESR-Spektrum quantitativ ausgewertet werden. Dies läßt sich jedoch bei dem Linienreichtum des Signals nicht mit einigermaßen genügender Sicherheit durchführen.

1.b) Deuteriertes Hexamethoxy-d_{18}-triphenylmethyl

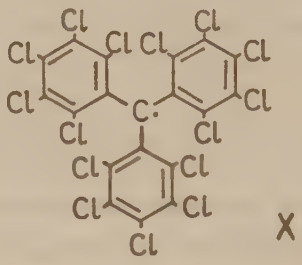
Um ein einfacheres ESR-Spektrum zu erhalten, wurde Radikal III mit deuterierten Methoxy-Gruppen dargestellt. Dazu wird Resorcin mit NaH/CD_3J in DMSO [22] zum Resorcin-di-(trideuteromethyl)-äther umgesetzt. Analog der Synthese des nicht deuterierten III erhält man daraus über deuteriertes III a (S.11) die Verbindung III mit R = OCD_3 (S.24).

Bei der magnetischen Messung findet man wie beim nicht deuterierten III ein μ_B^* = 1,57.

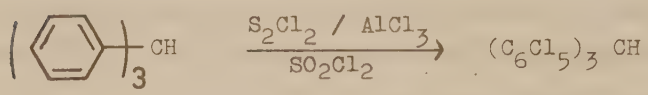
Im ESR-Gerät gibt das deuterierte III ein Spektrum, das mit dem in Lit. [20] angegebenen übereinstimmt. Doch eine sehr geringe paramagnetische Verunreinigung, die sich nicht entfernen läßt, verursacht eine Unsymmetrie des Spektrums. Die quantitative Auswertung führt nicht zum Ziel, da der Integrator bei unsymmetrischen Signalen versagt.

2.a) Perchlortriphenylmethyl

Ein weiteres weitgehend monomer vorliegendes Triarylmethyl-Radikal ist das von M. BALLESTER [28] beschriebene Perchlortriphenylmethyl X. Seine Darstellung erfolgt durch Chlorierung der Phenylringe des Triphenylmethans. Als Chlorierungsmittel wird nach Lit. 29) $S_2Cl_2/AlCl_3$ in SO_2Cl_2 als Lösungsmittel verwendet.



X



X b

Das auf diese Weise erhaltene Tri-pentachlorphenyl-methan (X b) läßt sich mit KOH bei Lichtausschluß unter N_2 in das Carbanion überführen, das sich mit J_2 zum Radikal X oxidieren läßt. Seine Reinigung erfolgt ebenfalls bei Dunkelheit unter N_2 durch Chromatografieren an einer Kieselgel-Säule mit Petroläther als Eluierungsmittel. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man das Perchlortrityl in Form von leuchtend roten Kristallen.

Dieses sehr stabile Radikal ist gegenüber Sauerstoff unempfindlich. Es ist daher leicht zu handhaben und hat den weiteren Vorteil, daß sein ESR-Spektrum mit nur einer Linie leicht

quantitativ auswertbar ist. Allerdings müssen alle Operationen mit X unter Lichtausschluß durchgeführt werden, da es insbesondere in Lösung sehr lichtempfindlich ist [30].

2.b) Magnetische Messung an Perchlortrityl und DPPH

Die magnetischen Messungen in festem Zustand zwischen - 1[illegible]° und - [illegible]° ergeben ein $\mu_B^* = 1{,}34$ (Tab. II). Der Radikalgehalt der gemessenen Verbindung X ist [illegible] %. Die Temperaturabhängigkeit der $\chi_{M_{At}}^-$-Werte entspricht dem [illegible]-Gesetz (Abb. IX). Der gefundene Θ-Wert beträgt 0° und zeigt, daß für den Paramagnetismus nur das Spinmoment verantwortlich ist und kein Bahnmoment vorhanden ist.
Die magnetischen Messungen von X in benzolischer Lösung bei 20°C ergeben einen Radikalgehalt von [illegible] %. Dieser Wert ist jedoch wegen der geringen Löslichkeit [illegible] so genau wie der an festem Radikal X gemessene.

Da DPPH im [illegible]-Grad als Vergleichsradikal verwendet wird, muß es natürlich auch in der Magnetwaage gemessen werden. Die Ergebnisse sollen hier kurz erwähnt werden. Man findet $\mu_B^* = 1{,}74$ und Θ = - [illegible]°. Die gefundene Radikalkonzentration von 100 % [71] beweist, daß das gemessene reine DPPH keinen SELWOOD-Effekt zeigt.

2.c) ESR-Messung an Perchlortrityl

Zur Klärung des [illegible]-Effekts soll, wie schon früher [illegible] angeführt, die ESR-Methode herangezogen werden. Dabei ist darauf zu achten, daß in beiden Fällen (Magnetwaage und ESR)

gleiche Bedingungen herrschen. Da Radikal X in festem Zustand magnetisch gemessen wurde, sollte es auch zur Aufnahme des ESR-Spektrums in fester Form vorliegen.

α) Meßmethodik

Hier ergibt sich jedoch eine technische Schwierigkeit. Im ESR-Gerät lassen sich nur sehr geringe Radikalmengen messen (max. einige mg). Außerdem sollten diese geringen Mengen für eine quantitative Bestimmung gleichmäßig über eine Höhe von etwa 2 cm verteilt sein, da in der etwa 2 cm hohen Meßzelle (Cavity, vgl. Abb. IV) die Feldstärke nicht überall gleich groß ist, sondern von den Enden zum Zentrum der Cavity ansteig und dort ein Maximum durchläuft.

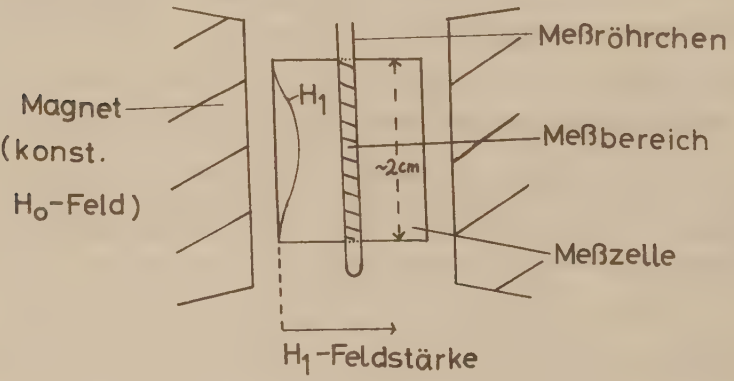


Abb. IV
H_1-Feldverlauf in der Meßzelle des ESR-Geräts

Ist die zu messende Substanz im Meßröhrchen nur über eine geringere Länge oder ungleichmäßig verteilt, so ist die Signalgröße in nicht reproduzierbarer Weise von der Einstecktiefe

des Röhrchens abhängig, je nachdem ob die Hauptmenge der Substanz zufällig an einen Ort größerer oder kleinerer Feldstärke gelangt. Bei der üblichen qualitativen Aufnahme von ESR-Spektren kommt es nun auf die Form des Signals an, dient es doch [illegible], so daß [illegible] dichte nicht mehr gewährleistet ist.

[illegible] Signalgröße festgestellt werden.

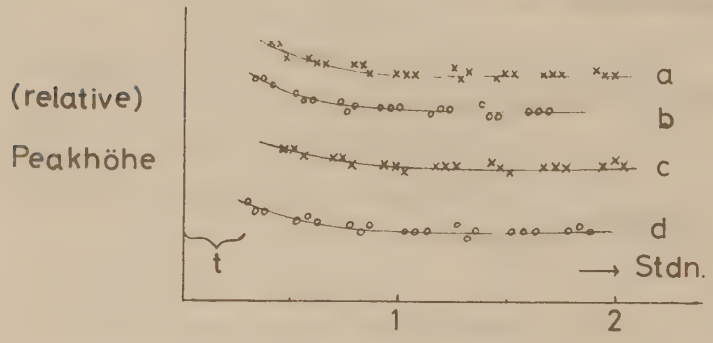
[illegible] Zeit auf und trägt die Peakhöhe gegen die Zeit auf.

Für Relativmessungen genügt es, direkt die Peakhöhen zu vergleichen, die ja der Signalintensität (bei gleicher Kurvenform) proportional sind [+]. Man erhält dann verschiedene Kurven (vgl. Abb. V), wobei Kurve a und b verschiedene Mischungen Radikal/Al_2O_3, Kurve c und d verschiedene Mischungen Radikal/Na_2SO_4 sind; t ist die Zeit vor der ersten Messung, in der das Radikal mit dem Träger in Berührung war (ca. 20 - 30 min.)

Aus Abb. V ist zu ersehen, daß die Radikalkonzentration anfangs stark und nicht reproduzierbar absinkt, um dann nach etwa einer

Abb. V

Zeitabhängigkeit der ESR-Peakhöhe (in "fester Verdünnung")
Kurven a und b: Verschiedene Mischungen Radikal/Al_2O_3
Kurven c und d: Verschiedene Mischungen Radikal/Na_2SO_4



[+] Die Konstanz der Feldstärke bzw. der apparativen Einrichtung wird mit einem Standard kontrolliert. Es wird abwechselnd dreimal das Spektrum des untersuchten Radikals und dreimal der Standard gemessen; so lassen sich apparative Schwankungen ausschalten. Als Standard wurde ein älteres DPPH/Al_2O_3-Gemisch verwendet, dessen Konstanz gesichert ist.

Stunde nur noch sehr langsam abzunehmen. Eine Extrapolation auf die Zeit 0 ist also nicht sicher möglich, und gerade dieser Wert ist für den Vergleich mit dem magnetisch erhaltenen Wert wichtig.

Die Methode der festen Verdünnung ist also nicht anwendbar. Man könnte daher versuchen, durch geeignete geometrische Anordnung doch die reine feste Substanz quantitativ zu messen. Dies ist möglich, indem man nicht die ganze Breite des Magnetfeldes zur Messung heranzieht, sondern nur einen konstanten kleinen Ausschnitt.

Die Größe dieses Meßbereichs braucht nicht genau bekannt zu sein, da nur Relativmessungen gegenüber einem Standardradikal durchgeführt werden (vgl. S. 9). Es ist jedoch darauf zu achten, daß der ausgenützte Ausschnitt des Magnetfeldes bei allen Messungen konstant bleibt.

Man kann z.B. mittels eines Hohlzylinders mit schmalem Querschlitz das Magnetfeld in der Meßzelle so weit ausblenden, daß nur noch eine sehr schmale Zone des Meßröhrchens im Meßbereich liegt (Abb. VI).

Eine weitere Möglichkeit ist dadurch gegeben, daß das Meßröhrchen nicht wie üblich durch die ganze Cavity gesteckt wird. Durch eine geeignet angebrachte Halterung wird erreicht, daß das Meßröhrchen immer nur bis zu einer bestimmten, konstanten Höhe in das Magnetfeld hineinragt (Abb. VII). Diese Höhe wird experimentell so gewählt, daß sich bei günstiger Modulation- und Verstärkereinstellung eine geeignete Peakhöhe erreichen läßt.

Abb. VI

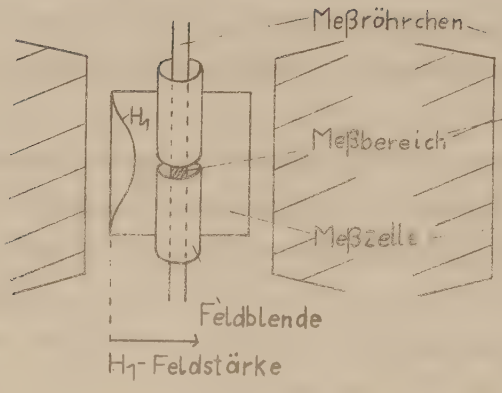
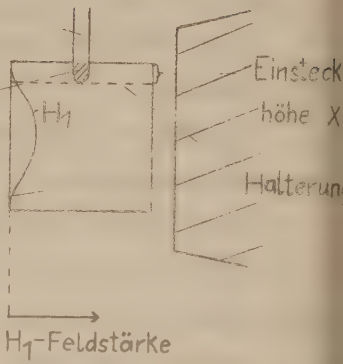


Abb. VII



Meßanordnungen zur quantitativen Bestimmung fester Radikale im ESR

Letztere Methode wurde in dieser Arbeit gewählt, um das Radikal X und DPPH in fester Form zu messen.
In der Praxis hat sich eine Einsteckhöhe x von etwa 4 mm als günstig erwiesen. Daß diese Einsteckhöhe eines Meßröhrchens in die Cavity reproduzierbar ist, läßt sich dadurch zeigen, daß ein Röhrchen mit derselben Füllung bei häufigerem Einstecken jedesmal dieselbe Signalhöhe ergibt.

Die absolute Menge des Radikals, die noch vom Feld erfaßt und gemessen wird, braucht nicht bekannt zu sein. Man vergleicht mit einem im selben Röhrchen gemessenen Radikal von bekanntem Radikalgehalt (DPPH). Es muß nur das Verhältnis der Radikalmengen bekannt sein.

Man füllt in das Meßröhrchen eine wie für die Magnetwaage behandelte, bekannte Menge des Radikals X ein. Die Substanzsäule im Röhrchen wird durch Klopfen bzw. "Hüpfenlassen" des Röhr-

chens so lange gestaucht, bis die Füllhöhe konstant ist. Man hat dann die Gewähr, daß die Packungsdichte über die gesamte Füllhöhe konstant ist. Dann nimmt man das ESR-Spektrum dieses Radikals rasch auf, anschließend mittels der Doppeltonftechnik das des in Anmerkung S. 32 erwähnten DPPH/Al_2O_3-Standards (zur Kontrolle der apparativen Konstanz). Diese Messung wird etwa 5 mal wiederholt. Nun wird das für die quantitative Auswertung vorgesehene Spektrum von X langsam aufgenommen, anschließend weitere 5 mal abwechselnd Standard und Radikal X. In genau der gleichen Weise wird dann das ESR-Spektrum des zur magnetischen Messung (vgl. S. 29) verwendeten DPPH abwechselnd mit dem des Standards aufgenommen, also auch im selben Meßröhrchen nach Klopfen bis zur Konstanz der Füllhöhe.

Diese gesamten Meßreihen werden nach erneutem Füllen des Meßröhrchens mit Perchlortrityl X bzw. DPPH einige Male wiederholt. Um reproduzierbare Signal-Größen zu erreichen, darf nur die Verstärkereinstellung am ESR-Gerät geändert werden. Die relative Verstärkung bei verschiedenen Einstellungen muß gesondert experimentell bestimmt werden, da die für das Gerät angegebenen Verstärkerwerte nur ungefähre Richtwerte sind.

β) Auswertung und Ergebnisse

Nach Integrieren [32] der ESR-Signale von Radikal X und DPPH läßt sich unter Berücksichtigung von Einwaage, Füllhöhe, apparativer Schwankung (H_1-Feldschwankung) und Verstärkung das Verhältnis der Radikalgehalte der beiden Verbindungen

X und DPPH ermitteln und mit den in der GOUYschen Waage erhaltenen Werten vergleichen.

Tabelle II gibt eine Zusammenstellung der Ergebnisse in zwei verschiedenen Meßröhrchen wieder.

Zur quantitativen Auswertung der ESR-Messung müssen die Fläche der Absorptionskurven verglichen werden. Da das Gerät die erste Ableitung registriert, ist eine Doppelintegration notwendig. So wird durch graphische Integration die Absorptionskurve erhalten, deren Fläche durch Auswiegen ermittelt wird. Nach ihrer Durchführung läßt sich für beide Radikale ein Integrationsfaktor finden, der die experimentell direkt zugänglichen Peakhöhen l der Signale mit dem Integrationswert (Fläche unter der Absorptionskurve) korreliert [+)].

Das Spektrum des Radikals X wurde mit Verstärkung 3200 aufgenommen, das des DPPH mit Verstärkung 500. Experimentell (durch Messen einer Probe bei Verstärkung 3200 bzw. 500) findet man ein Verhältnis von V = 6,22 statt des theoretischen V = 3200 : 500 = 6,4 . Da das DPPH-Spektrum mit doppeltem Vorschub aufgenommen wurde, muß dies mit einem Faktor F = 4 berücksichtigt werden.

+) z.B. entspricht für X eine Peakhöhe l = 75,0 mm einer Fläche die 85,55 mg wiegt, während für DPPH eine Peakhöhe von 74,0 mm einer Fläche von 103,20 mg entspricht. Reduziert man auf gleiche Peakhöhe, so erhält man für X den Integrationsfaktor I = 85,55 mg : 75,0 mm = 1,1407 mg/mm, für DPPH ein I = 103,20 mg : 74,0 mm = 1,3946 mg/mm

Tab. II Quantitative ESR-Messungen an X und DPPH +)

	a	b	c	d	e	f	g	h
Radikal X / Probe Nr.	Peakhöhe l [mm]	Füllhöhe h [mm]	Einwaage G [mg]	Peakhöhe d. Standards S [mm]	$\frac{l \cdot h}{G \cdot S}$ [mm/mg]	Mittelwert M [mm/mg]	Fehler [mm/mg]	mittl. Fehler [mm/mg]
1	77,4 (48,8) +)	120,8 (127,8)	251,05 (273,70)	51,0 (56,0)	0,73020 (0,40689)		0,00453 (0,01140)	
2	75,0 (46,5)	117,4 (124,8)	251,05 (273,70)	48,7 (54,5)	0,72012 (0,38903)		0,00555 (0,00646)	
3	81,0 (45,0)	117,3 (124,0)	251,05 (273,70)	52,6 (52,2)	0,71946 (0,39055)	0,72567 (0,39549)	0,00621 (0,00496)	0,00471 (0,00760)
4	81,0	115,7	251,05	51,0	0,73191		0,00624	
5	81,0	113,3	251,05	50,3	0,72670		0,00103	
DPPH 1	84,5 (39,0)	117,4 (98,6)	164,50 (131,05)	61,9 (58,2)	0,97424 (0,50417)		0,00635 (0,01195)	
2	74,0 (36,5)	117,0 (94,2)	164,50 (131,05)	55,3 (52,9)	0,95175 (0,49596)	0,96789 (0,49222)	0,01614 (0,00374)	0,01745 (0,00785)
3	76,0 (36,3)	119,4 (90,0)	171,50 (131,05)	53,1 (51,2)	0,99645 (0,48690)		0,02856 (0,00532)	
4	81,8 (42,0)	119,0 (86,6)	171,50 (131,05)	59,8 (57,6)	0,94914 (0,48184)		0,01875 (0,01038)	

+) Die Werte der Messung im zweiten Röhrchen sind in Klammern gesetzt

Man erhält so im ersten Meßröhrchen ein Verhältnis der Radikalgehalte von DPPH zu Perchlortrityl X von

$$\frac{DPPH}{X} = \frac{M_{DPPH} \cdot I_{DPPH} \cdot MG_{DPPH} \cdot V}{M_X \cdot I_X \cdot MG_X \cdot F}$$

mit M = Mittelwert der Messungen (vgl. Tab. II, Spalten e und f
I = Integrationsfaktor
MG = Molekulargewicht
V = Verhältnis der Verstärkung
F = Vorschub-Faktor

$$\frac{DPPH}{X} = \frac{0{,}96789 \cdot 1{,}3946 \cdot 394 \cdot 6{,}22}{0{,}72567 \cdot 1{,}1407 \cdot 760 \cdot 4}$$

$$= 1{,}312 \pm 0{,}032$$

In einer weiteren ESR-Meßreihe (mit dem zweiten Meßröhrchen) erhält man auf die gleiche Weise ein Verhältnis

$$\frac{DPPH}{X} = \frac{0{,}49222 \cdot 1{,}3946 \cdot 394 \cdot 6{,}22}{0{,}39549 \cdot 1{,}1407 \cdot 760 \cdot 4}$$

$$= 1{,}23 \pm 0{,}044$$

Als Mittelwert der beiden ESR-Meßreihen ergibt sich

$$\frac{DPPH}{X} = 1{,}27 \pm 0{,}08$$

Aus den mit der Magnetwaage erhaltenen Werten (S. 29) ergibt sich ein Verhältnis der Radikalgehalte von

$$\frac{DPPH}{X} = \frac{100}{77} = 1{,}29 \pm 0{,}05$$

Die beiden Werte in Magnetwaage und ESR stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit sehr gut überein.

Für das DPPH kann ein SELWOOD-Effekt ausgeschlossen werden. Andernfalls dürfte mit der Magnetwaage kein Radikalgehalt von 100 % gefunden werden, da sich ja der SELWOOD-Effekt darin äußern würde, daß der gefundene Radikalgehalt unter dem tatsächlichen Wert liegt. Auch andere Autoren haben für DPPH [illegible] den theoretischen Wert für ein reines monomeres Radikal gefunden [31) 15)].

Für das Perchlortrityl X findet man mit der GOUYschen Waage im festen Zustand einen Radikalgehalt von 77 % [+)]. Es ist jedoch von V. [illegible] [29a)] auch in festem Zustand als monomer beschrieben worden (Einzahl pro Mol: exp. 5 . 10^{23}, theor. 6 . 10^{23}).

Außerdem zeigt sein ESR-Spektrum keine Temperaturabhängigkeit und auch der Temperaturverlauf des χ^{+}_{Mol} entspricht dem CURIE-Gesetz (vgl. Abb. IX), was beides gegen eine teilweise Dimerisierung spricht. Auch bei der magnetischen Messung einer benzolischen Lösung von X bei 20° findet man einen Radi-

---

+) Daß nur ein Radikalgehalt von 77 % gefunden wird, muß einer diamagnetischen Verunreinigung zugeschrieben werden. Da sich die gemessene Substanz dünnschichtchromatographisch einheitlich verhält und sowohl Radikal X als auch α-H-Perchlortritan (Xb), das Ausgangsprodukt von X, denselben Rf-Wert besitzen, ist die Annahme berechtigt, daß die diamagnetische Begleitsubstanz dieses Xb ist. Da sich X und Xb in ihrer diamagnetischen Susceptibilität nur unwesentlich unterscheiden (X: χ^{-}_{Mol} = -425; Xb: χ^{-}_{Mol} = -428), werden obige Ergebnisse und Aussagen durch die Anwesenheit der diamagnetischen Begleitsubstanz nicht beeinflußt.

kalgehalt von sehr ähnlicher Größe (80,5 %; dieser Wert ist allerdings wegen der geringen Löslichkeit von X ungenauer als der an festem X gemessene).
Diese Diskrepanz könnte der unzulässigen Berechnung der diamagnetischen Susceptibilität des Perchlortrityls zugeschrieben werden, also dem SELWOOD-Effekt.

In der ESR-Spektroskopie wirkt sich der SELWOOD-Effekt nicht aus, hier wird der Diamagnetismus nicht mit erfaßt. Deshalb müßte im ESR für das Radikal X ein anderer und zwar höherer Radikalgehalt gefunden werden als in der Magnetwaage. Mit anderen Worten, das Verhältnis der Radikalkonzentrationen DPPH : Radikal X in Magnetwaage und ESR müßte verschieden sein.

Da sowohl mit der Magnetwaage, als auch ESR-spektroskopisch innerhalb der Meßgenauigkeit dasselbe Verhältnis DPPH : Radikal X gefunden wird, muß daher geschlossen werden, daß beim Perchlortrityl kein nennenswerter SELWOOD-Effekt existiert.

VI. Zusammenfassung

Um die Existenz bzw. die Größe des SELWOOD-Effekts zu prüfen, sollte die Radikalkonzentration verschiedener Triarylmethyl-Radikale sowohl mit der Magnetwaage als auch ESR-spektroskopisch bestimmt werden.

Bei stark eingeebnetem Radikalen müßte ein relativ großer SELWOOD-Effekt auftreten, da hier (gegenüber verdrillten Systemen) eine stärkere Delokalisation des Einzelelektrons eintritt. Dies soll ja nach SELWOOD eine Vergrößerung des

Diamagnetismus des Radikals gegenüber dem gesättigten System bewirken, die bei der üblichen Bestimmung der diamagnetischen Korrektur nicht berücksichtigt wird und somit zu einer Verfälschung des Paramagnetismus führt.

Nun erfolgt jedoch bei weitgehend eingeebneten Triarylmethyl-Radikalen eine so starke Dimerisation zum entsprechenden Äthan, daß ihre magnetische Messung nicht mehr mit genügender Genauigkeit möglich ist.

So dissoziiert das dimere Sesquixanthydryl II erst ab etwa 100° zu wenigen o/oo in sein Monomeres I. Es ist hier erstmals gelungen, ein ebenes Triarylmethyl zu gewinnen und durch sein ESR-Spektrum nachzuweisen. Seine Fähigkeit, im Gleichgewicht mit II zu existieren, verdankt I offenbar einem ausgesprochenen Mesomerieeffekt, während die sonst wirksamen sterischen Effekte nach Modellbetrachtungen hier ohne wesentliche Bedeutung sind.

Um die sterische Hinderung der Radikalassoziation zu vergrößern, wurde versucht, das in meta-Stellung 6-fach tert.-butylierte Sesquixanthydryl darzustellen, dessen Arylringe durch die O-Brücken in ebener Stellung fixiert sind. Dies gelang jedoch nicht, da hier offenbar schon in Vorstufen der Darstellung des Sesquixanthydryl-Systems die sterischen Gegebenheiten zu ungünstig sind.

Das wegen der beiden o-Sauerstoffbrücken immer noch ziemlich ebene Dioxadihydrocöranthryl VII ist in der Literatur sowohl in fester Form als auch in Lösung als völlig monomer be-

schrieben. Nach vorliegenden Messungen ist es in festem Zustand nur zu etwa 17 % dissoziiert, so daß auch dieses Radikal ein ungünstiges Beispiel zur Untersuchung des SELWOOD-Effekts ist.

Wegen der zu starken Dimerisierung weitgehend eingeebneter Triarylmethyl-Radikale war man gezwungen, zur Untersuchung solcher Radikale überzugehen, die infolge größerer sterischer Hinderung eine geringere Neigung zur Dimerisierung zeigen. Damit muß allerdings ein kleinerer SELWOOD-Effekt in Kauf genommen werden, da wegen der größeren Verdrillung der Arylringe die zusätzliche Resonanz (Verteilung des ungepaarten Elektrons auf die Arylkerne) im Vergleich zu ebenen Radikalen abnimmt und damit auch der durch Erhöhung der Elektronenringströme bedingte zusätzliche Diamagnetismus.

Für das praktisch monomere 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylmethyl III ergab die Messung mit der Magnetwaage in festem Zustand eine Radikalkonzentration von 91 %. Doch sein sehr linienreiches ESR-Spektrum läßt sich ebenso wie das der deuterierten Verbindung nicht mit einigermaßen genügender Genauigkeit zum quantitativen Vergleich mit DPPH heranziehen.

Daher wurde das ebenfalls nicht dimerisierende Perchlortrityl X gewählt, dessen ESR-Signal nur eine Linie zeigt und daher quantitativ auswertbar ist. Dieses Radikal und das Vergleichsradikal DPPH mußten bei den ESR-Messungen ebenso wie bei der magnetischen Messung in fester Form vorliegen. Damit das ESR-Signal (wegen der hohen Empfindlichkeit des

ESR-Geräts) nicht zu intensiv wird, wurde nur ein konstanter Bruchteil des Magnetfeldes in der Meßzelle ausgenutzt, indem das Meßröhrchen nur bis zu einer geringen, konstanten Tiefe in die Cavity gestellt wurde.

Mit der Magnetwaage wurde für DPPH eine Radikalkonzentration von 100 %, für Radikal X von 77,5 % gefunden. Das Verhältnis der Radikalkonzentrationen von DPPH zu Radikal X ist also 1,29 $\pm$ 0,05. Die ESR-spektroskopischen Messungen ergaben ein Verhältnis DPPH zu Radikal X von 1,27 $\pm$ 0,08. Aus der Übereinstimmung dieser Werte innerhalb der Meßgenauigkeit muß geschlossen werden, daß bei den beiden Radikalen ein gleich großer SELWOOD-Effekt auftritt. Die für DPPH mit der Magnetwaage gefundene Radikalkonzentration von 100 % beweist für dieses Radikal eine Nichtexistenz des SELWOOD-Effekts, der ja eine scheinbare Erniedrigung dieses Wertes bewirken würde. Damit kann auch beim Perchlortrityl X innerhalb der Meßgenauigkeit (etwa 7 %) kein SELWOOD-Effekt auftreten.

Eine allgemeine Entscheidung über Existenz und Größe eines SELWOOD-Effekts kann damit nicht getroffen werden. Die untersuchten Radikale sind ja Beispiele, für die von vornherein ein relativ geringer SELWOOD-Effekt zu erwarten war. Sofern bei anderen Radikalen ein solcher Effekt vorhanden ist, muß seine Größe für jeden einzelnen Fall geprüft werden. Allgemein kann man wohl sagen, daß die Susceptibilitäts-Messungen an Radikalen durch den SELWOOD-Effekt - wenn überhaupt vorhanden - nicht wesentlich verfälscht werden und die GOUYsche Waage auch weiterhin zur Lösung mancher Probleme gute Dienste leisten wird.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

I. Allgemeines

Die Versuche sind, soweit möglich, in der Reihenfolge des theoretischen Teils angeordnet. Die Ausbeuten beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf die Rohprodukte. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Bei den unter Reinst-Stickstoff ausgeführten Versuchen wurden die verwendeten Lösungsmittel erst im Stickstoffstrom destilliert.

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten vorgenommen:

IR-Spektren

Perkin-Elmer Modell 21

NMR-Spektren

Varian A-60 (60 MHz), Meßtemperatur 37°, innerer Standard Tetramethylsilan.

Massenspektren

MS 9 der Firma AEI. Direkter Einlaß, Temperatur 200-250°, Ionisierungsenergie 70 eV.

ESR-Spektren [+)]

Varian X-Band-Spektrometer mit 12"-Magnet und 100 KHz-Modulation.

[+)] Herrn Dr. K. Scheffler danke ich für die Ausführung und Diskussion der quantitativen ESR-Messungen.

Magnetwaage [+)]

Registrierende Magnetwaage mit kontinuierlicher Aufzeichnung der Gewichtsänderung und halbautomatischer Temperaturmessung[33].

II. Darstellung des dimeren Sesquixanthydryls

1. 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylcarbinol III a

Zu einer aus 39,2 g (0,25 Mol) Brombenzol und 4,0 g (0,58 g Atom) Lithium bereiteten Phenyllithium-Lösung (in 200 ml Aether) gibt man 30,0 g (0,218 Mol) Resorcindimethyläther und läßt bei 20° unter Stickstoff 60 Stdn. stehen. Dazu gibt man 8,5 g (0,072 Mol) in 400 ml Benzol gelöstes Diäthylcarbonat und erhitzt 3 Tage unter N_2. Das Reaktionsgemisch wird in 600 ml Wasser gegossen. Nach dem Abziehen des organischen Lösungsmittels erhält man 20,3 g III a [21], das aus Aether umkristallisiert wird.
Reinausbeute: 17,2 g (53 %); Schmp. 163-164°.
NMR ($CDCl_3$, τ): para-Protonen 2,91, meta-Protonen 3,39, OCH_3 6,56, OH 8,40.

2. Sesquixanthydrol Ia

50 g (0,435 Mol) Pyridinhydrochlorid und 10 g (0,023 Mol) IIIa werden gut vermischt und auf 180-190° erhitzt. Nach 1 Stde. wird das halbflüssige rote Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Die resultierende dunkelgelbe Lösung wird filtriert

[+)] Den Herren Dozent Dr. D. Babel und Dr. D. Greifeneder danke ich für ihr Entgegenkommen.

und mit 2n Natronlauge schwach basisch gemacht. Das ausgefällte schwach rötliche Ia wird getrocknet [21].

Ausbeute: 3,1 g (45 %); Schmp. 200-205°.

NMR ($CDCl_3$, τ): para-Protonen 2,78, meta-Protonen 3,10, OH 8,72.

Nach Umkristallisieren aus Benzol/Aethanol erhält man 2,4 g Sesquixanthydryläthyläther.

3. Sesquixanthydrylchlorid Ib

Eine Lösung von 1,0 g Sesquixanthydryl-äthyläther in 500 ml Benzol wird mit HCl-Gas gesättigt, wobei ein orange-gelber Niederschlag ausfällt. Nach dem Absaugen und Trocknen i.Vak. bei 20° erhält man 1,1 g (97 %) Dihydrat von Ib. Umkristallisieren aus Aethanol/Aether ergibt orange-rote Nadeln, die bis 350° unverändert bleiben.

$C_{19}H_{13}ClO_5$ (356,3) Ber.: C 63,97 H 3,67

Gef.: C 64,01 H 3,63

Trocknet man i.Vak. bei 110°, so verliert die Verbindung unter Farbaufhellung nach gelb Wasser. Man erhält Verbindung Ib vom Schmp. 330-340°.

NMR (D_2O, τ): A_2B-Kopplung; para-Protonen 2,73, meta-Protonen 3,43.

4. Dimeres Sesquixanthydryl II

a) mit Hg

2,0 g Ib, in 200 ml DMFAgelöst, werden mit 5 - 10 g Hg 3 - 4 Stdn. unter N_2 stark gerührt. Der ausfallende Nieder-

schlag wird mit Methanol und Aether gewaschen.

Ausbeute: 1,3 g (70 %).

Beim Umkristallisieren unter N_2 aus Nitrobenzol erhält man II in Form farbloser Kristalle.

Schmp. bei O_2-Zutritt: 290-315° (Z.), bei O_2-Ausschluß: 385-400° (Z.)

$C_{38}H_{18}O_6$ (570,6) Ber.: C 79,99 H 3,18

Gef.: C 79,71 H 3,37

Massenspektrum: m/e = 285 (entsprechend $M^+/2$).

Verbindung II ist bei Raumtemperatur in allen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Erhitzen in Nitrobenzol, Diglyme, 2-Methylnaphtalin und Xylol im geschlossenen Rohr unter N_2 erscheint etwa ab 150° eine reversible grüne Farbe der Lösung (bzgl. des ESR-Spektrums vgl. S. 12 ff.). Bei längerem Erhitzen über 200°, rascher bei O_2-Zutritt, färbt sich die Lösung braun.

b) mit $CrCl_2$

Zu einer Lösung von 0,3 g Ib in 30 ml konz. HCl und 30 ml Eisessig wird eine 5 proz. wässrige $CrCl_2$-Lösung (jeweils aus $CrCl_3$ und Zn frisch bereitet) bis zur Entfärbung gegeben. Dabei fällt eine schwach rosafarbene Verbindung aus, die mit der unter a) beschriebenen identisch ist.

III. Versuche zur Darstellung von tert.butyliertem Sesquixanthydryl

1. 4,6-Di-tert.-butylresorcin

In ein Gemisch von 55,0 Resorcin, 50 ml Benzol und einigen Tropfen konz. H_2SO_4 wird bei 60-70° die notwendige Menge Isobutylen eingeleitet. Nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 60-80°) erhält man farblose Kristalle von 4,6-Di-tert.-butylresorcin.

Ausbeute: 48,2 g (43 %); Schmp. 117,5-118,5°.
Massenspektrum: M^+ = 222.

2. 4,6-Di-tert.-butylresorcin-dimethyläther IV

30,0 g (0,69 Mol) einer 55 proz. Suspension von NaH in Öl werden in 100 ml Dimethylsulfoxid (DMSO, über CaH_2 destilliert unter N_2 aufgeschlämmt. Dazu tropft man unter Rühren langsam (Schäumen) 44,0 g (0,2 Mol) Di-tert.-butylresorcin in 400 ml DMSO. Nach 30 Min. werden 85,0 g (0,6 Mol) CH_3J langsam zugegeben und weitere 2 Stdn. gerührt [22]. Das Gemisch färbt sich gelbrot. Man versetzt mit Wasser, verdünnt und schüttelt mit Petroläther (60-80°) aus. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird IV aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 36,2 g (73 %); Schmp. 73,5°.

$C_{16}H_{26}O_2$ (250,4) Ber.: C 76,75 H 10,46
Gef.: C 76,75 H 10,12

Massenspektrum: M^+ = 250

3. Umsetzung von 4,6-Di-tert.-butylresorcin-dimethyläther mit Phenyllithium und Diäthylcarbonat

Zu einer Lösung von Phenyllithium aus 39,2 g (0,25 Mol) Brombenzol und 4,0 g (0,5 g Atom) Lithium in 200 ml Aether werden unter N_2 55,0 g (0,22 Mol) IV, in Aether gelöst, zugegeben und 10 Tage unter N_2 am Rückfluß erhitzt.
Kleine Proben der Lösung werden mit D_2O zersetzt und der D-Gehalt in IV, der ein Maß für den Grad der Ummetallierung darstellt, massenspektrometrisch bestimmt.
D-Gehalt nach 2 Tagen: 41 %, nach 4 Tagen: 49 %, nach 7 Tagen: 71 % und nach 10 Tagen: 45 %.

Nach 10 Tagen werden 8,5 g (0,072 Mol) Diäthylcarbonat in 400 ml Benzol zugegeben und weitere 5 Tage am Rückfluß erhitzt. Dann wird das Gemisch in Wasser gegossen und die organische Phase gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein dunkles Öl, das bei 5° zu einer breiigen Masse erstarrt. Nach Umkristallisieren aus Petroläther erhält man 10,2 g (55 %) Triphenyl-carbinol; aus der Mutterlauge lassen sich mit Methanol 37 g (67 %) IV gewinnen.

Ebenso erhält man aus 0,2 Mol Phenyllithium und 50 g (0,2 Mol) IV, zu dem man nach 6 Tagen (50 % D-Gehalt) 6 g (0,051 Mol) Diäthylcarbonat fügt, nur Triphenylcarbinol und IV. Das gewünschte VI wird nicht gefunden.

IV. Darstellung von 5,9-Dioxa-9,14-dihydro-cöranthryl VII

Verbindung VIIb wird nach O. NEUNHOEFFER [23] nach dem auf Seite 20 beschriebenen Weg hergestellt.

1. Dehalogenierung mit $CrCl_2$ [23]

0,5 g VIIb werden in 50 ml konz. HCl und 50 ml Eisessig unter N_2 gelöst. Dann wird bis zur Entfärbung der tiefroten Lösung mit 5 proz. $CrCl_2$-Lösung versetzt. Das in voluminösen Flocken abgeschiedene VII wird unter Stickstoff filtriert und mit verdünnter HCl und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Stickstoffstrom wird VII mit 25 ml heißem Benzol vom Filter gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich VII in Form roter Flocken wieder aus, die mit kaltem Benzol und Petroläther gewaschen werden.

Ausbeute: 80 mg (14 %); Schmp. (N_2) 150-153° (Zers.).

2. Dehalogenierung mit Zn

1,5 g VIIb werden in 100 ml absol. Benzol im Doppel-Schlenkrohr unter Stickstoff suspendiert und 8,0 g Zinkstaub (nach Lit. 24) zugegeben. Man schüttelt einige Stdn. kräftig. Die tiefrote Lösung wird in den anderen Schenkel filtriert und das Lösungsmittel zurückdestilliert. Diese Operation wird mehrfach wiederholt. Man erhält so tiefrote Krusten von VII, die sich beim Zerstoßen wesentlich aufhellen.

Ausbeute: 1,0 g (58 %) vom Schmp. (N_2) 152-156° (Z.).

V. Darstellung von 2,6,2';6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylmethyl

1. 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylmethylchlorid IIIb

Eine Lösung von 3,3 g IIIa in 200 ml absol. Benzol wird mit HCl-Gas gesättigt. Dabei fällt IIIb in Form feiner dunkelvioletter, fast schwarz glänzender Kristalle an, die mit Aether ausgewaschen und getrocknet werden.
Ausbeute: 2,6 g (75 %); Schmp. 157-158°.

2. 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylmethyl [20]

3,35 g (7,6 mMol) IIIa werden unter Stickstoff in 80 ml 10 proz. H_2SO_4 gelöst und mit 80-100 ml Aether überschichtet. Dazu wird unter Schütteln 5 proz. $CrCl_2$-Lösung gegeben, bis die violette Farbe verschwunden ist. Die tief rotbraune, ätherische Phase wird unter N_2 zur Entfernung der Säure erst mit $NaHCO_3$, dann mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Aethers verbleiben rotbraune Kristalle von Radikal III.
Ausbeute: 2,6 g (81 %); Schmp. 132-136°.

$C_{25}H_{27}O_6$ (423,5) Ber.: C 70,90 H 6,43
Gef.: C 70,86 H 6,72

Massenspektrum: Peaks bei m/e = 423, 377, 331, 285, 241, 151, 121, 91

Ebenso kann an Stelle von IIIa auch IIIb eingesetzt werden.

3. 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylmethan IIIc

10,0 g wasserfreies $AlCl_3$ in 200 ml Diglyme (über CaH_2 destilliert) werden mit 1,7 g (45 mMol) $LiAlH_4$ unter Kühlung ver-

setzt. Dazu gibt man innerhalb 1 Stde. 2 g (4,5 mMol) IIIa in 300 ml Diglyme. Nach etwa 30 Min. wird mit wenig Wasser versetzt, abfiltriert und in 1 l Wasser gegossen. Der ausfallende Niederschlag wird aus Aceton/Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,1 g (57 %) IIIc; Schmp. 182-183°

$C_{25}H_{28}O_6$ (424,5) Ber.: C 70,74 H 6,62
Gef.: C 70,99 H 6,54

Massenspektrum: M^+ = 424

NMR ($CDCl_3$, τ): para-Protonen 2,94, meta-Protonen 3,47, OCH_3 6,56, α-H 3,48.

4. Darstellung von 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-d_{18}-triphenylmethyl

a) Resorcin-di-(trideuteromethyl)-äther

600 g (120 mMol) einer 55 proz. Suspension von NaH in Öl werden zur Entfernung des Öls unter Stickstoff 3 mal mit Petroläther (60-80°) digeriert und das Lösungsmittel abdekantiert. Dazu gibt man 100 ml DMSO (über CaH_2 destilliert) und tropft bei 20° 5,5 g (50 mMol) Resorcin in 150 ml DMSO zu. Nach halbstündigem Rühren gibt man langsam 20,0 g (130 mMol) CD_3J zu und rührt bei Raumtemperatur 1 Stde. weiter. Man verdünnt mit 250 ml H_2O und schüttelt mit Petroläther aus. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 5,9 g eines braunen Öls, das i.Vak. destilliert wird.

Ausbeute: 5,5 g (85 %); Kp_{10}: 93-94°

Massenspektrum: M^+ = 144

b) 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-d_{18}-triphenylcarbinol

Aus 8,5 g (54 mMol) Brombenzol und 0,9 g (130 g Atom) Lithium bereitetes Phenyllithium wird mit 6,8 g (47 mMol) Resorcin-di-(trideuteromethyl)-äther und 1,82 g (15,4 mMol) Diäthylcarbonat nach II.1. (S. 45) umgesetzt und aufgearbeitet.
Ausbeute: 3,3 g (47 %) deuteriertes IIIa; Schmp. 163-164°.

Massenspektrum: M^+ = 458

c) 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-d_{18}-triphenylmethylchlorid

3,3 g deuteriertes IIIa werden nach V.1. in benzolischer Lösung mit HCl in deuteriertes IIIb übergeführt.
Ausbeute: 1,8 g (53 %); Schmp. 157-158°.

d) 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-d_{18}-triphenylmethyl[20)]

1,8 g deuteriertes IIIb werden nach V.2. zu deuteriertem III umgesetzt.
Ausbeute: 1,5 g (87 %); Schmp. 132-136°.

Massenspektrum: M^+ = 441

Der massenspektrometrisch bestimmte D-Gehalt der deuterierten Verbindungen stimmt mit dem theoretisch geforderten überein.

VI. Darstellung von Perchlortriphenylmethyl

1. α-H-Perchlortriphenylmethan (Xb)

Nach der Methode von M. BALLESTER [29b)] werden 5,0 g Triphenylmethan und 5,0 g frisch destilliertes S_2Cl_2 in

200 ml SO_2Cl_2 gelöst und zu einer siedenden Lösung von 2,0 g $AlCl_3$ in 500 ml SO_2Cl_2 getropft (Ölbad 65-70°). Das Lösungsmittel wird auf 50 ml eingeengt und 4 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Überhitzung oder zu weitgehendes Abdestillieren darf auf keinen Fall eintreten (evtl. SO_2Cl_2 zugeben)! Dann wird i.Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 500 ml Wasser versetzt. Dazu wird festes $NaHCO_3$ gegeben, bis keine Gasentwicklung mehr erfolgt. Dann wird 1 Stde. lang auf dem Dampfbad erhitzt, mit konz. HCl stark angesäuert, abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 5,6 g (35%) Xb; Schmp. 214° aus Benzol/Petroläther.

Massenspektrum: Typisches Spektrum der Cl-Isotopen mit Schwerpunkt bei m/e = 761.

2. Perchlortrityl X [28]

Unter Lichtausschluß [30] werden zu einer Lösung von 4,1 g Xb in 1 l Äther und 250 ml DMS unter Stickstoff 20,0 g fein pulverisiertes NaOH gegeben. Man erhitzt 30 Min. unter Rückfluß und rührt 12 Stdn. bei 20°. Zu der unter Stickstoff filtrierten Lösung gibt man eine Lösung von 15 g Jod in Äther. Nach 24-stündigem Stehen wird die ätherische Lösung mit verd. $NaHSO_3$ und dann mit Wasser ausgewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen. Es bleiben 3,9 g (94 %) rote Kristalle zurück. Die Reinigung von X erfolgt durch Säulenchromatographie (unter N_2) an Kieselgel mit Petroläther (60-80°) als Eluiermittel. Schmp. 301-304° (Z.).

$C_{19}Cl_{15}$ (760,0) Ber.: C 30,03 Cl 69,97

Gef.: C 30,40 Cl 70,06

Massenspektrum: Schwerpunkt der Cl-Isotopenpeaks bei m/e = 760.

VII. Messungen mit der Magnetwaage

1. Allgemeine Durchführung der magnetischen Messungen

Die magnetischen Messungen sind, wenn nicht anders angegeben, an den festen Substanzen durchgeführt. Zunächst wird die Susceptibilität des mit Stickstoff gefüllten Meßröhrchens (Leerwert L) gemessen. Die sehr gut pulverisierte Substanz wird unter N_2 eingewogen und das Röhrchen abgeschmolzen. Die Substanzsäule im Röhrchen wird durch Klopfen bzw. "Hüpfenlassen" des Röhrchens so lange gestaucht, bis die Füllhöhe h konstant ist. Das Röhrchen wird durch eine Eichvorrichtung so an die Waage gehängt, daß der untere Meniskus der Substanz genau ins Zentrum des Magnetfeldes zu liegen kommt. Bei Temperaturmessungen wird mit flüssiger Luft gekühlt und automatisch geheizt. Die Temperatur steigt dabei kontinuierlich an. Nun wird abwechselnd bei verschiedenen[+)] Magnetfeldstärken gemessen; die Gewichtswerte werden zusammen mit den Temperaturwerten von einem 12-Punkt-Schreiber registriert[33)].
Zur Auswertung der Diagramme wurden die registrierten Gewichtsänderungen ΔW ausgemessen und mit dem Leerwert L des leeren Röhrchens korrigiert. Man erhält so die durch die gemessene Substanz allein hervorgerufene Gewichtsänderung ΔW_k.

[+)] Die Messung bei verschiedenen Feldstärken ist nötig, um etwaige, ferromagnetische Verunreinigungen ausschließen zu können. Diese zeigen sich durch eine von der Stärke des Magnetfeldes abhängige Susceptibilität an, die jedoch in keinem Fall gefunden werden konnte.

Dann wird mit Hilfe der durch Eichung bestimmten Feldstärken nach Gleichung (1) auf Grammsusceptibilitäten χ_g umgerechnet:

$$(1) \qquad \chi_g = 2\,\frac{h}{m} \cdot \frac{1}{H'^2_{max}} \cdot W_k$$

h = Füllhöhe
m = eingewogene Substanzmenge
W_k = Gewichtsdifferenz (mit und ohne Magnetfeld)
$H'^2_{max} = \frac{H^2_{max}}{g}$, wobei H_{max} = maximale Feldstärke im Zentrum des Magneten
g = Erdbeschleunigung

Mit χ_{Mol} = Mol.Gew. . χ_g erhält man die Molsusceptibilität. Mit χ^-_{Mol} aus den PASCALschen bzw. HABERDITZLschen [18] Inkrementen [+)] ergibt sich χ^+_{Mol} und mit dem Θ-Wert aus dem $1/\chi^+_{Mol}$-T-Diagramm (Abszissenabschnitt) findet man $\mu^*_B = \mu/\mu_B = 2{,}83\sqrt{\chi^+_{Mol}\,(T-\Theta)}$.

2. 5,9-Dioxa-9,14-dihydro-cöranthryl

In Tab. III und Abb. VIII sind die Ergebnisse der magnetischen Messungen an VII zusammengestellt.

Einwaage m = 623,0 mg

Füllhöhe h = 18,00 cm

[+)] Die χ^--Werte aus den neueren HABERDITZLschen Inkrementen [18] sind nur wenig von den PASCALschen verschieden, so daß diese Differenz für paramagnetische Substanzen keine Rolle spielt. So ist z.B. für Radikal X nach PASCAL χ^-_{Mol} = 425, nach HABERDITZL χ^-_{Mol} = 423,5 .

Tab. III

T [°K]	ΔW [mg]	L [mg]	ΔW_k [mg]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$	$\chi^+_{Mol} \cdot 10^6$	μ^*_B
293	-1,064	-0,632	-0,432	-0.484	-131,0	+34,0	0,30
253	-1,029	-0,608	-0,421	-0,470	-127,3	+37,7	0,29
153	-0,760	-0,416	-0,344	-0,385	-104,3	+60,7	0,30

H'^2_{max} = 51,59 . 10^6 Oe^2

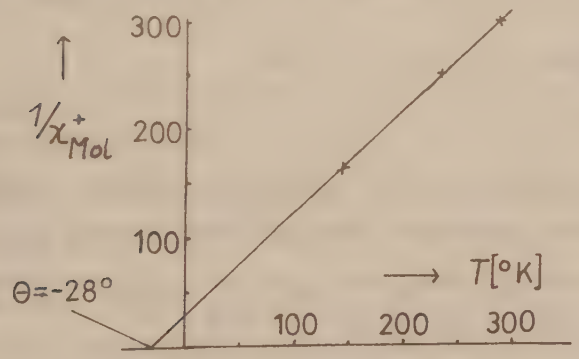
Mol.Gew. = 271

χ^-_{Mol} = -165 (aus PASCAL-Inkrementen)

Θ = -28°

Abb. VIII

Temperaturabhängigkeit der χ^+_{Mol}-Werte von Radikal VII



Man erhält also einen Radikalgehalt von nur 17 %.

3.a) 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylmethyl III

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen an Verb. III zeigt Tab. IV (vgl. auch Abb. IX).

Einwaage m = 0,31645 g Füllhöhe h = 16,38 cm

Tab. IV

T [°K]	ΔW [mg]	L [mg]	ΔW_k [mg]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_g^+ \cdot 10^6$	$\chi_{Mol}^+ \cdot 10^6$	a +)	μ_B^*
345	0	-0,792	0,792	1,588	2,178	922	1087	1,588
309	0,144	-0,768	0,912	1,828	2,418	1013	1212	1,578
181	1,223	-0,560	1,783	3,572	4,162	1765	2067	1,585
82	3,760	-0,544	4,304	8,630	9,220	3905	4560	1,572

+) $a = \chi_{Mol}^+ \cdot 10^6$ theor.

$H'^2_{max} = 51,59 \cdot 10^6$ Oe^2

Mol.-Gew. = 423

χ_g^- = -0,590 aus H-Verb., vgl. 3.b)

Θ = +3° aus Abb. IX

Der sehr kleine Θ-Wert von +3° zeigt, daß für den Paramagnetismus nur das Spinmoment verantwortlich ist und kein Bahnmoment vorhanden ist. Man findet für Verb. III in festem Zustand eine Radikalkonzentration von 91 %.

3.b) 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-triphenylmethan

Für IIIc ergibt sich bei einer Einwaage m = 0,28825 g und einer Füllhöhe h = 15,17 cm über einen weiten Temperatur-

bereich (-132° bis +32°C) ein ΔW_k = 0,293 mg. Nach Gleichung (1) erhält man mit H'^2_{max} = 51,59 . 10^{-6} ein χ_g^- = - 0,597, mit Mol.-Gew. 424 ein χ_{Mol}^- = - 253,5 .

4. 2,6,2',6',2",6"-Hexamethoxy-d_{18}-triphenylmethyl

Einwaage m = 0,5572 g Füllhöhe h = 21,1 cm

Tab. V

T [°K]	ΔW [mg]	L [mg]	ΔW_k [mg]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$	$\chi^+_{Mol} \cdot 10^6$	a +)	μ^*_B
293	0,82	-1,10	1,92	1,833	808	1058	1280	1,57$_9$
273	1,02	-1,08	2,10	2,000	883	1133	1373	1,57$_3$
213	1,94	-0,95	2,89	2,760	1200	1450	1755	1,57$_3$
153	3,54	-0,71	4,25	4,060	1790	2040	2453	1,57$_9$
83	6,73	-1,03	7,76	7,400	3260	3510	4520	1,53$_0$

+) $a = \chi^+_{Mol} \cdot 10^6$ theor.

H'^2_{max} = 79,20 . 10^6 Oe^2

Mol.-Gew. = 441

χ_{Mol}^- = - 250

Θ = 0° aus Abb. IX

Für das deuterierte Radikal III findet man ebenso wie für das nicht deuterierte III eine Radikalkonzentration von 91 % (in festem Zustand).

5. DPPH

Käufliches DPPH wird nach Lit. 34)über eine Al_2O_3-Säule chro-

matographisch gereinigt, wie üblich fein pulverisiert und nach GOUY gemessen. Tab. VI gibt die Ergebnisse dieser Messungen wieder.

Einwaage m = 0,31550 g Füllhöhe h = 18,29 cm

Tab. VI

T [°K]	ΔW [mg]	L [mg]	ΔW_k [mg]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_g^+ \cdot 10^6$	$\chi_{Mol}^+ \cdot 10^6$	a +)	χ_B^*
296	0,648	1,130	1,778	2,603	3,087	1218	1265	1,728
253	1,111	1,062	2,176	3,182	3,666	1443	1480	1,732
213	1,650	0,960	2,610	3,820	4,304	1697	1755	1,730
173	2,460	0,820	3,280	4,800	5,284	2080	2162	1,730
133	3,620	0,620	4,240	6,210	6,694	2640	2820	1,720

+) $a = \chi_{Mol}^+ \cdot 10^6$ theor.

$H'^2_{max} = 79,20 \cdot 10^6$ Oe^2

Mol.-Gew. = 394

$\chi_g^- = -0,484$ (aus PASCAL-Inkrementen)

$\Theta = -7^\circ$ (aus Abb. IX)

Das gemessene DPPH ist also reines, monomeres Radikal [31].

6. Perchlortriphenylmethyl

a) Magnetische Messung an festem Perchlortrityl

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen am festen Radikal X sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Einwaage m = 0,5542 g Füllhöhe h = 15,67 cm

Tab. VII

T [°K]	ΔW [mg]	L [mg]	ΔW_k [mg]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$	$\chi^+_{Mol} \cdot 10^6$	a +)	μ^*_B
293	-0,464	-1,049	0,585	0,417	317	743	1280	1,34
233	+0,016	-0,936	0,952	0,680	517	943	1608	1,34
173	+0,816	-0,760	1,576	1,140	866	1291	2165	1,34
81	+2,880	-1,440	4,320	3,085	2342	2767	4630	1,33

+) $a = \chi^+_{Mol} \cdot 10^6$ theor.

$H'^2_{max} = 79{,}20 \cdot 10^6$ Oe^2

Mol-Gew. = 760

$\chi^-_{Mol} = -425$ (aus PASCALschen Inkrementen, vgl. Anm. +) S.56)

$\Theta = 0^\circ$ (aus Abb. IX)

Der Θ-Wert ($=0^\circ$) beweist die Abwesenheit eines permanenten Bahnmoments. Man findet für das feste Radikal X eine Radikalkonzentration von 77 %.

b) Magnetische Messung von Perchlortrityl in Lösung

Man löst X unter Sauerstoff- und Lichtausschluß in Benzol, wiegt von dieser Lösung bis zur nötigen Füllhöhe h in das Meßröhrchen ein und mißt in der Magnetwaage. Die Zahlenwerte zweier Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Einwaage an X [g]	Einwaage Benzol [g]	Einwaage in Röhrchen [g]	m = X im Röhrchen [mg]	Füllhöhe h [cm]
Messung	0,3067	8,31	0.7405	26,4	15,10
Messung	0,3498	10,00	0,7143	24,3	14,75

	T [°K]	ΔW [mg]	$L^{+)}$ [mg]	ΔW_k [mg]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$	$\chi^+_{Mol} \cdot 10^6$	$a^{++)}$
1.Messung	293	-1,327	-1,370	0,043	0,912	680	1105	1280
2.Messung	293	-1,340	-1,370	0,030	0,668	497	922	1280

+) Als Leerwert wird der Wert des mit Benzol unter N_2 gefüllten Meßröhrchens verwendet.

++) $a = \chi^+_{Mol} \cdot 10^6$ theor.

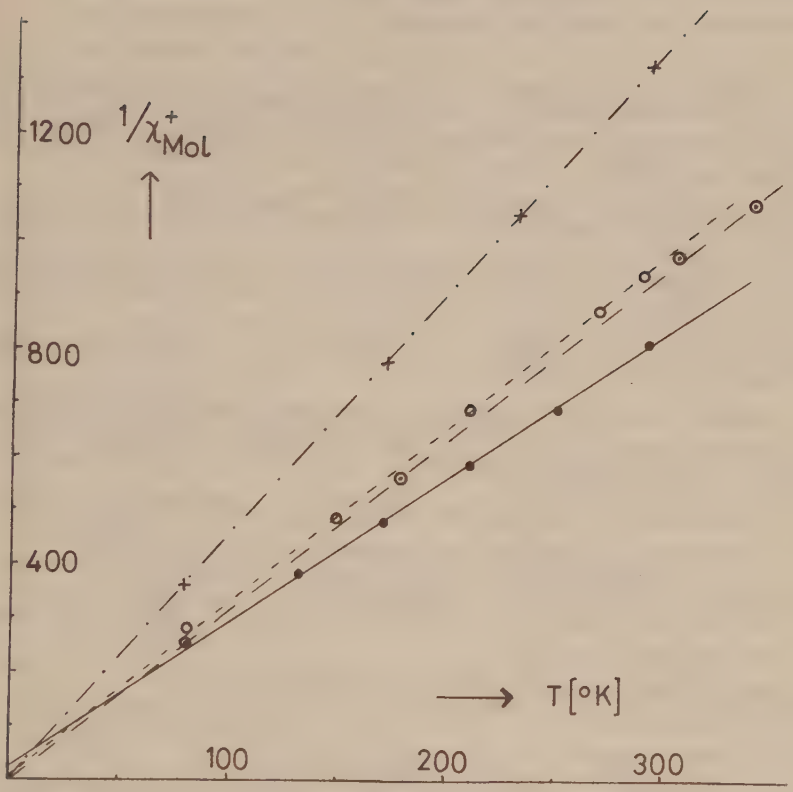
Die 1. Messung ergibt einen Radikalgehalt von 88 %, die 2. Messung von 73 %. Die magnetische Messung ist hier nicht sehr genau, da Radikal X in Benzol nur wenig löslich ist und damit die Meßgröße ΔW_k sehr klein (0,043 mg bzw. 0,030 mg) ist.

7. Temperaturabhängigkeit der χ^+_{Mol}-Werte einiger Radikale

In Abb. VII ist die Temperaturabhängigkeit der χ^+_{Mol}-Werte der gemessenen festen Radikale in Form der $1/\chi^+_{Mol}$-T-Diagramme graphisch dargestellt.

Die Kurven entsprechen sehr schön dem CURIE-WEISS-Gesetz mit sehr kleinen Θ-Werten. Dies zeigt, daß für den Paramagnetismus nur das Spinmoment des Einzelelektrons verantwortlich ist. und kein Bahnmoment vorhanden ist. Danach sind für die reinen monomeren Radikale die theoretisch berechenbaren χ^+_{Mol}-Werte bzw. ein μ^*_B von 1,73 zu fordern.

Abb. IX



— · — · — · —	+ X	Θ= 0
- - - - - - - - -	○ deuteriertes III	Θ= 0
— — — — —	○ III	Θ=+3
———————	• DPPH	Θ=-7

LITERATURVERZEICHNIS

1) W. Klemm, Magnetochemie, Akad.Verlagsges. Leipzig 1936; P.W. Selwood, Magnetochemistry, Interscience Publishers Inc New York 1943.
2) Eu. Müller und I. Müller-Rodloff, Liebigs Ann. Chem. 517, 134 (1935).
3) E. Zavoisky, J. Physik (UdSSR) 9, 245 (1945); Chem.Zbl.40, 1073 (1946).
4) Eu. Müller, A. Rieker, K. Scheffler u. A. Moosmayer, Angew. Chem. 78, 98 (1966).
5) Ausführliche Darstellung: Eu. Müller in Houben-Weyl: Methoden der organ. Chemie, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1955, Bd. III/2, S. 921 .
6) A. Schönberg, Liebigs Ann. Chem. 483, 179 (1930); Eu.Müller W. Klemm u. W. Schüth, Naturwiss. 22, 335 (1934).
7) G. Wittig, Liebigs Ann. Chem. 483, 144 (1930).
8) G. Wittig, Chem.Ber. 61, 1627 (1928): W. Langenbeck, Chem. Ber. 62, 962 (1929).
9) Eu. Müller, Chem.Ber. 68, 1883 (1935).
10) Eu. Müller und H. Neuhoff, Chem.Ber. 72, 2072 (1939).
11) R. Kuhn, Naturwiss. 22, 808 (1934).
12) Eu. Müller u. I. Müller-Rodloff, Liebigs Ann.Chem. 521, 81 (1935).
13) A.R. Forrester, R.H. Thomson u. G.R. Luckhurst, J.Chem.Soc. 1968 B, 1311.
14) Eu. Müller u. E. Hertel, Liebigs Ann. Chem. 555, 157 (1944)
15) W. Theilacker, H. Schulz, U. Baumgarte, H.-G. Rössler, W. Rohde, F. Thater u. H. Uffmann, Angew.Chem.69, 322 (1957
16) P.W. Selwood u. R.M. Dobres, J.Amer. Chem. Soc. 72, 3860 (1950); P.W. Selwood, Magnetochemistry, 2. Aufl., Interscience, New York u. London 1956, S. 262.
17) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte u. Funktionen, 6. Aufl., Bd.I, Teil 3, Molekeln II, S. 532, Springerverlag 1951.

18) W. Haberditzl, Magnetochemie, Akademie-Verlag Berlin 1968; W. Haberditzl, Über ein neues Diamagnetismus-Inkrementsystem; Sitzungsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Akademie-Verlag Berlin 1964.
19) Eu. Müller, A. Moosmayer, A. Rieker u. K. Scheffler, Tetrahedron Letters 1967, 3877.
20) M.J. Sabacky, C.S. Johnson jr., R.G. Smith, H.S. Gutowsky u. J.C. Martin, J.Amer.Chem.Soc. 89, 2054 (1966).
21) J.C. Martin u. R.G. Smith, J.Amer.Chem.Soc. 86, 2255 (1964).
22) B. Miller u. H. Margulies, J.Org.Chem. 30, 3895 (1965).
23) O. Neunhoeffer u. H. Haase, Chem.Ber. 91, 1801 (1958).
24) R.S. Schank u. H. Shechter, J.org.Chem. 24, 1825 (1959).
25) H. Lankamp, W.Th. Nauta und C. MacLean, Tetrahedron Letters 1968, 249.
26) K. Ziegler, Angew.Chem. 61, 168 (1949).
27) K. Ziegler u. P. Herte, Liebigs Ann.Chem. 551, 222 (1942).
28) M. Ballester, J. Castañer u. J. Riera, Span.Pat. 311621 (1965).
29 a) M. Ballester, Bull.Soc.Chem. France 1966, 7.
b) M. Ballester, C. Molinet u. J. Castañer, J.Amer.Chem.Soc. 82, 4254 (1960).
30) G.R. Luckhurst, Tetrahedron Letters 1968, 4133.
31) Eu. Müller, I. Müller-Rodloff u. W. Bunge, Liebigs Ann.Chem. 520, 235 (1935).
32) K. Scheffler, Z.Elektrochem. 65, 439 (1961).
33) D. Babel u. D. Greifeneder, Chemie Ingenieur Technik 39, 812 1967; D. Greifeneder, Diplomarbeit, Tübingen 1965.
34) T. Laederich u. P. Traynard, Compt.Rend. 254, 1826, (1962).

Lebenslauf

Als Sohn des Oberförsters Hermann Moosmayer und seiner Frau Anna, geb. Gründler, wurde ich, Alfred Moosmayer, am 25.2.1938 in Rot bei Laupheim geboren. Von 1944 bis 1948 besuchte ich die Volksschule in Rot, von 1948 bis 1954 das Progymnasium in Laupheim. 1954 trat ich in das Keplergymnasium in Ulm ein, wo ich im Februar 1957 die Reifeprüfung ablegte.

Im Mai 1957 immatrikulierte ich mich an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen in der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät und begann mit dem Studium der Chemie. Nachdem ich im Dezember 1960 die Diplom-Vorprüfung bestanden hatte, legte ich im Mai 1963 die Diplom-Hauptprüfung ab. Danach war ich bis Juni 1965 mit der Anfertigung meiner Diplomarbeit "Einwirkung freier Radikale auf Diazoalkane" beschäftigt. Ab September 1965 arbeitete ich an der Dissertation "Ein Beitrag zur Kenntnis des magnetischen Verhaltens freier Radikale". Beide Arbeiten standen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Eugen Müller. Ab April 1968 war ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle beauftragt.

Meine akademischen Lehrer waren:
E. Bayer, K. Brodersen, W. Bues, M. Hanack, H. Hellmann, G. Kortüm, H. Krüger, H. Mauser, R. Mühleisen, Eu. Müller, G. Opitz, A. Rieker, W. Rüdorff und W. Schweizer.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 51
Telefon 295681

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 51
Telefon 295681